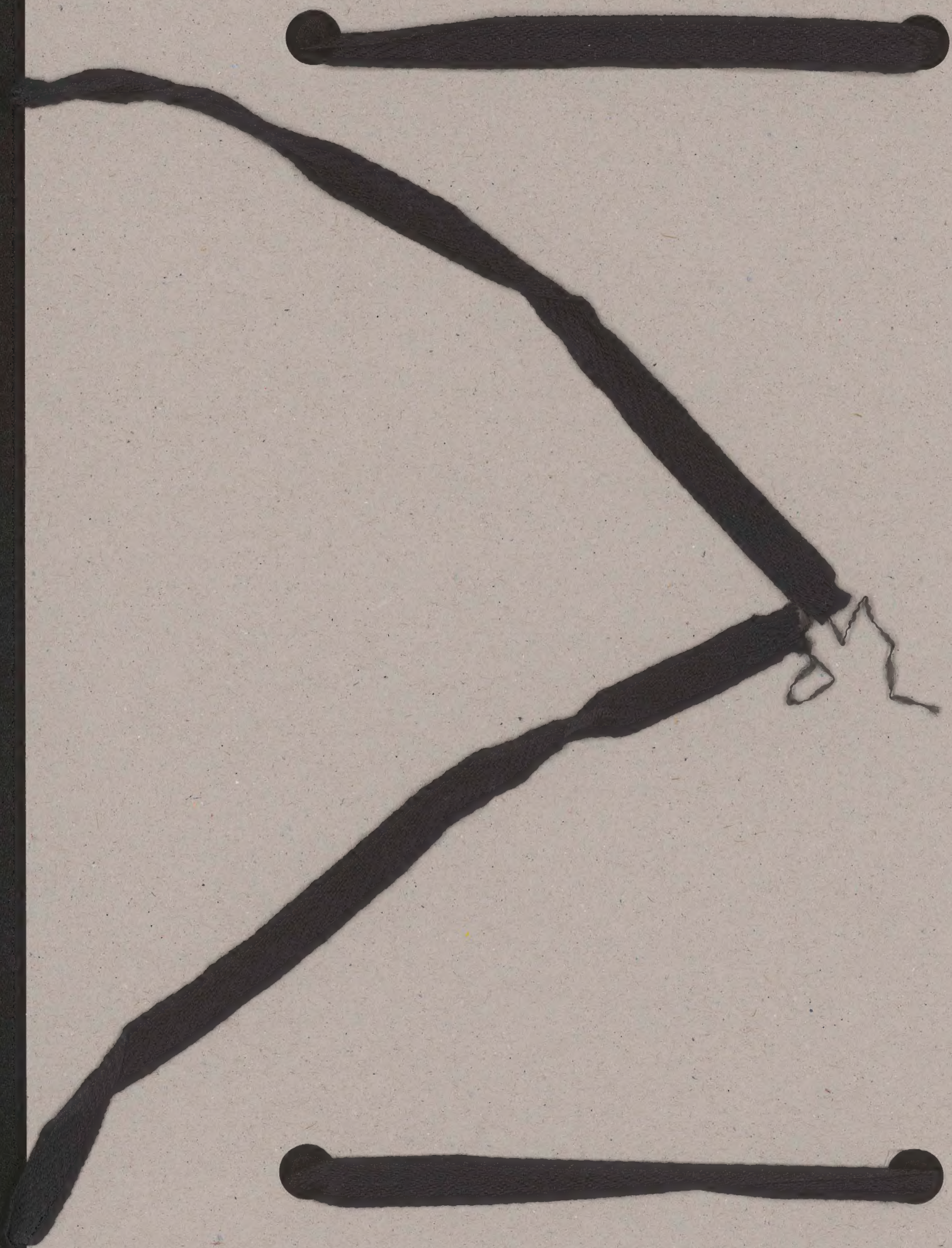


9404

Bibl. Jag

IV











$$\frac{H_0}{H_0} \frac{v_H m}{V_H} = \frac{v_H m}{V_H} = \frac{1}{m V_H} = \frac{1}{\rho_0}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{at } \theta$$







Die ersten diesbezüglichen experimentellen Arbeiten, von Perrin und Sodberg, stammen aus den Jahren 1908 und 1910, während

meine thätigste Arbeit

ist der Sehtanke sehr wichtig)  
Eigentlich ~~man soll sich~~ statistische Methoden nicht eben lange auf das Studium der Emulsionen anzuwenden

Die Statistik hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik erobert, sogar Optik und Radio. Man muss sich wundern, dass man dies nicht schon lange getan hat. Aber eine Emulsion, wo man es mit einer

Nunge annähernd gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, <sup>man</sup>~~bildet doch~~ von vornherein ein ~~mit~~ viel passenders

Objekt für weitere Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene chemische Substanzen oder optische Strahlung.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesen Weg erreichen lässt. Nun könnte man sich schon vorstellen:  
~~Durch die Lage mit dem~~  
~~ein vorzügliches Hilfsmittel bildet, um uns betreffs der~~  
~~die Invasionsstatistik~~ ~~ist~~ ~~von Allen keine ersetzte Transmiss~~

~~Vorleser für die Emulsionsstatistik in der Physik von Albert Einstein in der Physik~~

Die Emulsionen und kolloidalen Lösungen <sup>bekanntlich</sup> <sup>bestehen, insbesondere in Bezug auf Stabilität</sup> ~~in Bezug auf Stabilität~~ ~~bestehen~~

und vermehren Sie d. d. selben, Aufklärung zu verschaffen

und um diesen Zweck derselben, Aufklärung zu verschaffen, beabsichtigt,  
~~hierin hat sie schon bemerkenswerte Resultate geliefert; ausserdem aber~~ ~~hat~~ ~~in~~ ~~manche~~

allgemeinere Probleme, insbesondere das Verhältnis zwischen Thermodynamik und Rotationskinetik

von <sup>einer</sup> ~~numer~~ Linie ~~besteht~~, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physikalisch-chemischen

Erwählung von Interesse ist.

Schwartz

Miss

James - Laplace?

Unter Depressionen







30, 260.

310.1 13

20, 200

gi  
de  
  
K  
2  
  
K  
m  
de  
K  
J  
  
H  
a  
O  
:  
(  
  
T  
de  
Em  
To  
m







Diese Werte sollten also der Theorie zufolge die <sup>relative Häufigkeit</sup> Verteilung der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich große Volumenteile der Emulsion betrachtet oder auch wenn man denselben Volumenteil in wiederholten Malen während längerer Zeit beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat.

Falls die normale Anzahl <sup>statt</sup> der Teilchen ein grosser wäre, würde diese Curve ganz den Charakter der Laplace-Gauss'schen Fehlerkurve besitzen.

80414	80956
90207	90478
798	803







esp

fo

o

r

y

a

a

v

o

r

a

v

o

r

o

a

z

h

j

z

r

o



exponentielle Verteilung her, welche für die Dichteverteilung der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschied, dass an Stelle

$$p = p_0 e^{-\frac{g}{H} (1 - \frac{p}{p_0})}$$

$$= p_0 e^{-\frac{N m}{H \theta} (1 - \frac{p}{p_0})}$$

der wirklichen Schwere  $g$  die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des ~~unverfl.~~ flüssigen Mediums) tritt.

Bekanntlich hat Perrin diese exponentielle Verteilung in verdünnten Emulsionen mit grosser Genauigkeit nachgewiesen. Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur

quantitativer, indem ~~man~~ in der Erdatmosphäre auf 5500 m Höhen Differenz eine Verminderung der Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier 10% in einer <sup>Summippts</sup> ~~Emulsion~~ mit Körnern von <sup>0.212  $\mu$  Radius</sup> bereits ~~ist~~ <sup>beruht</sup> auf

~~dem~~ <sup>einem</sup> Höhen Unterschied von 30% einer Halbierung der Dichte entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen 5500 m : 30% ~~ist~~ <sup>bezeichnet</sup> das Verhältnis zwischen dem scheinbaren Gewicht eines Summippts Körnchens <sup>auf dem Wasser</sup> und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man <sup>(absolute Molekulargewichte und die Loschmidt'sche Zahl</sup> berechnen kann.

Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Perrin'schen Arbeiten beschäftigen, <sup>(die Kenntnisse</sup> ~~sondern~~ <sup>da</sup> ~~sondern~~ durch Perrin's Schriften bereits genügend popularisiert ist, sondern uns interessiert diese Methode jetzt vor allem als Mittel ~~um~~ <sup>um</sup> die Exactheit der (Vant'Hoff + Doyle'schen Zustandsgleichung zu kontrollieren. Jede Abweichung von der letzteren muss sich durch eine Abweichung vom <sup>der</sup> ~~exponentiellen~~ <sup>exponentiellen</sup> Verteilung zu erkennen geben.

Daher hat Westgren <sup>(die Perrin'schen Messungen bei grossen Konzentrationen der Emulsionen</sup> wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Lundberg's bereits sehr erhebliche Abweichungen vom Doyle'schen Gesetz bestehen sollten. Das Resultat war jedoch negativ: die Teilchen-Verteilung erwies sich <sup>sehr</sup> ~~annähernd~~ <sup>annähernd</sup> exponentiell. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsionsstatistischen Methoden, welcher ein gewisses Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich <sup>(mit horizontal gestelltem Mikroskop.</sup> ~~an~~ <sup>photographisch</sup> eine ~~Kommt-~~ <sup>Kommt-</sup> Aufnahme einer sedimentierten Emulsions-Schicht herstellt, so kann man <sup>(an dem Objekt)</sup> ~~an~~ <sup>beide</sup> statistische Zählungen vornehmen. <sup>(man)</sup> ~~Die Verteilung~~ <sup>man</sup> kann <sup>(die Zustandsgleichung kontrollieren,</sup> ~~indem~~ <sup>indem</sup> man die Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung bestimmt, andererseits <sup>(immerhalb)</sup> ~~indem~~ <sup>indem</sup> man <sup>(jeder horizontal-</sup> ~~jeder horizontal-~~ Schicht für die einzelnen Volumteile <sup>(die Schwankungen um den Mittelwert der betreffenden Teilchenzahl bestimmt.)</sup> Glücklicherweise bin ich noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Reihe entzogen worden, indem Perrin und Constantin eine gerade in diese Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.



Denn die Erdschichtungen bleiben bei der Sedimentation  
nicht, selbst an der Oberfläche, sondern bilden <sup>noch</sup> ~~noch~~ <sup>die Erd</sup> Atmosphäre eine Schicht von allmählig  
zunehmender Dichte.



Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich ~~das tatsächliche Verhalten der Emulsionen~~  
vor allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrations-schwankungen wie  
auch die der Sedimentations Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und  
zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Compressibilität erheblich  
geringer ist als das Van't Hoff'sche Gesetz angibt.

Als Beispiel gibt Constantin einige <sup>Zahlen</sup> Werte ~~an~~ für den Betrag der mittleren Schwankung  $\delta$   
an, einerseits wie ~~er~~ bei der betreffenden Volumkonzentration (für das betreffende Volumen) unter  
Zugrundelegung des Van't Hoff'schen Gesetzes, also der Formel ( ) <sup>ausgehend</sup> (nimmt), andererseits den Betrag,  
welcher aus meiner Formel ( ) folgt, wenn die aus der Sedimentationsgleichung ermittelte  
Compressibilität eingesetzt wird, endlich die experimentell ermittelte Schwankung:

Konz. in Proz.	$\delta$		
	VH	ber.	exp.
4	0.140	0.101	0.110
4.94	0.126	0.087	0.087
5.9	0.116	0.078	0.081
6.75	0.108	0.070	0.068

Die Übereinstimmung der beiden letzten Kolonnen ist  
ganz genügend, während von ~~Beliebigkeit~~ der Formel ( ).  
Keine Rede sein kann.

~~Das ist jedoch nicht alles~~ Diese und anderen Formeln, dass die Formel  
ihren Beobachtungen ganz genügend gut Genüge leistet, wenn man sie in der Form schreibt

~~$$p = \frac{R\theta}{v} + \frac{b R\theta^2}{v^2}$$~~ 
$$p = \frac{R\theta}{v} + \frac{b R\theta - a}{v^2}$$

und wenn man annimmt dass die Grösse  $a$  einen negativen Wert besitzt, ~~woher~~ für  $b$  das vierfache  
Volumen der Teilchen genommen wird). Das heisst also: anstatt die Anziehungskräfte, welche bei Gasen  
und Flüssigkeiten einen „inneren Druck“ erzeugen, muss man bei Emulsionen abstoßende Kräfte  
annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen ~~entgegenwirken~~, und bei grösserer  
Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Perrin meint, dass diese Kräfte <sup>mit der</sup> ~~auf die~~

Erstreckung der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen und  
<sup>das</sup> ~~haben~~ mag <sup>wichtig sein</sup> wohl vielleicht Recht haben.

<sup>um einem der Hauptprobleme der Kolloidchemie näher an den Leib zu rücken, nämlich</sup>  
Indefess glaubte ich, dass wir hier endlich einmal einen Weg ~~gefunden~~ <sup>gefunden</sup> haben, um jenen rätsel-  
haften Kräften nachzuspüren, <sup>von</sup> welchen die Stabilität ~~der Emulsionen~~ <sup>und</sup> Koagulationserscheinungen  
der <sup>Emulsionen</sup> Kolloide abhängen. Gibt es dergleichen Kräfte so müssen sie sich im Gesetze des osmotischen Druckes  
äussern und müssen sich ~~als~~ <sup>in den</sup> Abrechnungen vom Boyle ~~gesetz~~ <sup>gesetz</sup> zu erkennen geben. Hier aber  
haben wir eine <sup>von</sup> Methode — oder eigentlich zwei Methoden — um <sup>indirekte</sup> ~~kleiner~~ osmotischer Drucke  
<sup>Um eine Vorstellung davon zu geben, um was für Größen es sich handelt</sup>  
(sehr feinfühlig empfindliche) mit Präzision auszurechnen. ~~Es ist~~ <sup>zu</sup> ~~mir~~ <sup>mir</sup> angestrichelt, dass der osmotische  
Druck in den <sup>unvermeidlich</sup> Emulsion Perrins von grösster Konzentration nur  $5 \cdot 10^{-8}$  Atm. in Verdünnung vermindertsten



U

w

N

U

v

f

v

f

n

v

v

v

E

Th

E

v

T

V

V

Z

V

di

T

ma

di



<sup>wie für auf welche sich die Zahlenreihe bezieht</sup>  
Emulsionen, (dagegen nur  $3 \cdot 10^{-11}$  Stm. betragen hat, können die mit direkter Beobachtung natürlich vollkommen <sup>(18)</sup> entstehen.

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei Verwendung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste Ungleichförmigkeit der Grösse der Emulsions-Teilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung <sup>indem die schweren Teilchen sich in den unteren Schichten ansammeln und von dem Teilchen für die primäre</sup> und von dem Doyle'schen Gesetz vorzuziehen muss. Die Schwankungsmethode ist dagegen <sup>(sowohl für homogene als inhomogene Emulsionen verwendbar. Und zwar genügt — theoretisch — eine einzige und unkontrollierte)</sup> Normenaufnahme eines beträchtlich grossen Emulsionsvolumens um die Zustandsgleichung im Bereich aller Konzentrationen bis zu den stärksten zu definieren.

~~Nun muss sich nur der Platz in gleichgrossen Töpfen einrichten und~~

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsionsstatistik übergehen, mit dem ich mich in der letzten Zeit beschäftigt habe. Kehren wir zu der für eine gewisse verdünnte Emulsion von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zurück. Wir haben schon, dass sie trotz scheinbarer ~~Unregelmässigkeit~~ <sup>Unregelmässigkeit</sup> doch einem genau definierten Gesetz gehorcht, indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel ( ) gegeben ist und die Grösse der mittleren Schwankung mit dem Betrag der normierten Teilchenzahl  $v$  zusammenhängt.

Nun fragen wir aber nach der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz Verschiedenes, denn da kommt das <sup>Bezug</sup> ~~unveränderte~~ <sup>Verhältnis</sup> der Zeit als neues Moment hinzu.

Es könnte ja z.B. in jeder Reihe jede Zahl ~~doppelt~~ verdoppelt werden:

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22 44 11 22 usw.

Dann wären die Häufigkeiten <sup>unverändert</sup> ~~unverändert~~, aber die <sup>Veränderlichkeit</sup> ~~Veränderlichkeit~~ der Teilchenzahl <sup>pro Zeiteinheit</sup> wäre gerade nur halb so gross. Von welchen Umständen hängt also diese Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmässig definieren?

Was vor Allen die zweite Frage anbelangt, so ist es sehr naheliegend, als Mass der Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinanderfolgenden Zahlen einzuführen, also  $(+1)^2 + (-1)^2 + 2^2 + 0^2 + 0^2 + 2^2 + 0^2 + 2^2 + \dots$  welches ich kurz als

Veränderlichkeitsquadrat  $\bar{\Delta}^2$  bezeichnen will.

<sup>Primär</sup> ~~Bezug~~ <sup>Ursache</sup> der ~~Veränderlichkeit~~ <sup>Veränderlichkeit</sup> bedingt, ist vor Allen klar, dass das die Brown'sche Molekularbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Herumwimmeln der Teilchen. Es ist also von vornherein klar, dass die Veränderlichkeit mit jener zunimmt, wenn man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zucker oder Glycerinzusatz erhöht und dadurch die Brown'sche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg solche Versuche angestellt und



Auf dem ersten Blick scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgren'schen Resultate zu bilden.  
 Wenn man aber die betreffenden Angaben genauer vergleicht, findet man, dass nach Perrin-Constantin die Abweichungen vom Rayleigh'schen Gesetz erst bei Konzentrationen einer (bedeutend höheren) <sup>ganzen anderen</sup> Siedenzahl auftreten (cca 0.01 Volumen Proz.) als bei jenen Beobachtungen ~~(ca)~~ und dass die von letzteren verwendete ~~Formel~~  $\frac{L_0}{L} = \left(\frac{1}{5}\right)$

Emulsionen sich (noch) scheinbar ganz normal verhalten sollten.

Es scheint also ~~da~~ ~~Constantin's~~ <sup>sind</sup> Zählungen ~~von~~ wohl aus dem Grunde vertrauenswürdig, nicht subjektiv sondern objektiv, da sie an ~~ein~~ photographischen Platten vorgenommen wurden. <sup>Auch wird ihre Richtigkeit dadurch bewiesen,</sup> ~~und dass die bei ihnen~~ <sup>besonderen</sup> ~~Methoden~~ <sup>bezüglichen</sup> ~~Methoden~~ <sup>bestimmten</sup> Svedberg und Westgren's eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe.

Deutlich erscheint mir diesbezüglich namentlich der Umstand, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ~~bei~~ <sup>ja</sup> bei ultramikroskopischer Beobachtung die Lichtstreuung von der Wellenlänge und Größe der Teilchen abhängt, und hier eine Möglichkeit von systematischen subjektiven Zählungsfehlern vorliegt.

$$\frac{9a^2}{p \cdot d} \cdot M = 0.01$$

$$\left(\frac{2a}{d}\right)^3 = 0.02$$

$$\frac{L_0}{L} = \frac{1}{20} = 0.05$$

$$\frac{1.90100}{4.332}$$



hat konstatiert, dass die Größe der Schwankungen unverändert blieb, aber die Reichheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine Zahlenreihe explizit an.

Ebenso lässt sich voraussagen, dass die Gestalt und Größe des beobachteten Volumenteiles von Einfluss sein werden, <sup>aber auch</sup> und vor allem die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den successiven Beobachtungen verstreichen.

Was nun die quantitative Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ermüden. Nur soviel sei erwähnt, dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Molekularbewegung:

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{\xi^2}{2Dt}} d\xi \quad \bar{\xi}^2 = D =$$

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einzelnes, <sup>irgendwo</sup> ~~irgendwo~~ in dem betrachteten Volumen befindliches Teilchen in dem gegebenen Zeitintervalle aus demselben entfernt.

Der betreffende <sup>Wahrscheinlichkeitsausdruck</sup> ~~Ausdruck~~, welchen wir P nennen wollen, hängt mit der Intensität der Brown'schen

Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsions-schicht <sup>h</sup> und dem Zeitintervall t mittels der Formel zusammen:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}] \quad \beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$$

Sodann berechnet man wie sich die

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Ausfall einer gewissen Anzahl Teilchen ist, <sup>unter Voraussetzung</sup> ~~unter Voraussetzung~~, dass ~~wir ursprünglich~~ in vorhergehendem Zeitintervall n Teilchen in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintrettes neuer Teilchen, von Aussen her, ~~unter Voraussetzung~~ dass die und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich ~~den~~ die Formel, welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n ~~um~~ um k Einheiten:

$$W_n(+k) = e^{-vP} \sum_{m=0}^{n+k} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(vP)^{m+k}}{(m+k)!}$$

oder auch eine Verminderung um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-vP} \sum_{m=k}^n \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(vP)^{m-k}}{(m-k)!}$$

zu erwarten hat. (Dabei bedeutet v, wie früher, die normierung auf das betreffende Volumen entfallende Zahl).

Es sind das recht komplizierte Summenausdrücke, welche für grosse <sup>(Teilchen-)</sup> Zahlen n eine ganze Menge Glieder enthalten und sich daher nicht weiter vereinfachen lassen.

Merkwürdigerweise erhält man aber aus denselben für das mittlere Veränderlichkeit  $\Delta$  ein sehr einfaches Resultat, nämlich:

$$\bar{\Delta}^2 = 2vP$$



Kan

(

v

-

Am  
S

With  
155



is

me



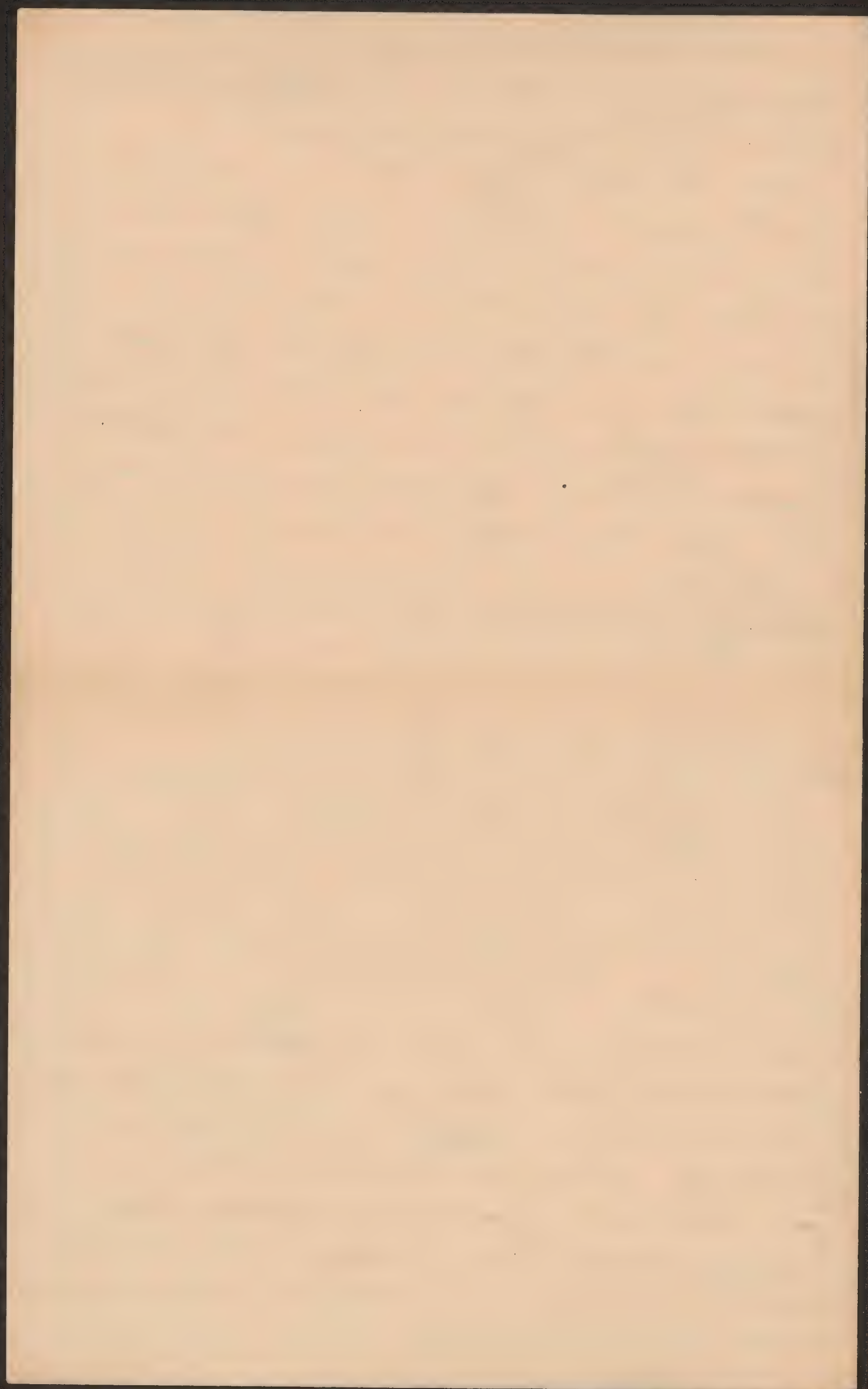
Ein ~~Septiker~~ Kritiker könnte meinen, nach einer so komplizierten Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeit ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung <sup>unterlaufen ist.</sup> ~~befunden werden.~~ Eine solche Kontrolle kann man nun <sup>Kombi-Verfahren</sup> am besten durch Vergleichung mit der <sup>von 517</sup> ~~Svedberg'schen~~ Zahlen veranschaulichen.

Ich habe ~~also~~ <sup>so</sup> ~~jeder~~ <sup>die</sup> ~~dieselben~~ <sup>in</sup> ~~(Doppelten)~~ <sup>„Ambo“</sup> ~~aufgeführt:~~ 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13 <sup>usw.</sup> und habe <sup>die</sup> Häufigkeit der verschiedenen Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte, indem ich den empirischen Wert der mittleren Verändlichkeit  <sup>$\bar{\Delta}^2$</sup>  der Rechnung zu Grunde legte. Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende Zusammenstellung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl ~~nebst~~ <sup>besitzt</sup> den eingeklammerten theoretischen Werte angeführt ist. Dabei ~~betrachtet die~~ <sup>bezeichnet die</sup> ~~entsprechenden~~ <sup>veranschaulicht</sup> die (Horizontalreihe) den ~~Wert~~ <sup>Wert</sup> der vorausgehenden, die Vertikalreihe den Wert der nachfolgenden Zahl in der betreffenden Ambo-Kombination:

Aufg. Zahl	Folgende Zahl							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	45 (36)	35 (40)	19 (22)	7 (9)	5 (2)	0 (0)		
1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (4)		1
2	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (13)	1	
3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (2)		
4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (9)	2 (07)		
5	0 (03)	1 (12)	2 (13)	2 (12)	0 (07)	0 (03)		

Anspruchs des Urstands, dass es sich da um Wahrscheinlichkeits <sup>gesetze</sup> ~~gesetze~~ handelt, welche ~~man~~ <sup>man</sup> bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler sehr entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des <sup>experimentellen</sup> ~~theoretischen~~ und des theoretischen Werts für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der Verändlichkeit  $\bar{\Delta}^2 = 2.27$  stimmt <sup>mit</sup> ~~aus~~ <sup>mit</sup> ~~der~~ <sup>Formel</sup>  $\Delta^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{n}$  <sup>unter</sup> ~~bei~~ <sup>Einsetzen</sup> ~~der~~ <sup>Dimensionen</sup> ~~des~~ <sup>Teilchen</sup> ~~aus~~ <sup>der</sup> ~~Beobachtung~~ <sup>folgt</sup>, wonach man es bei ~~den~~ <sup>den</sup> ~~einigen~~ <sup>einigen</sup> ~~Versuchen~~ <sup>Versuchen</sup> nur erwarten kann in Anbetracht des Umstands, dass die zur Berechnung dienenden Größen (Teilchengröße und Schichtdicke) nur angenähert bekannt sind. (Strenge der Silikon v. Kugelget)







~~Man kann~~ Auf Grund der theoretischen Formeln kann man übrigens derlei Beobachtungen besser umgekehrt dazu benutzen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit  $\Delta$  den ~~Wahrscheinlichkeits~~ Koeffizienten  $P$  und hieraus den Koeffizienten  $D$  zu ~~bestimmen~~ ermitteln, welcher für die Intensität der Brownischen Bewegung charakteristisch ist. Ich glaube, ~~es geht aus~~ <sup>diese indirekte</sup> ~~eine gewisse~~ Methode zum Studium der <sup>(dürfte genauere Resultate ergeben)</sup> Brownischen (Molekularbewegung) als die direkte Beobachtung der unruhigwimmeln den Teilchen.

~~Man muss sich~~ ~~über die~~ ~~Wahrscheinlichkeit~~ ~~von~~ ~~der~~ ~~Wahrscheinlichkeit~~

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen anführte, war ich nicht wenig überrascht und erfreut zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe wohl <sup>auf dem ersten Blick würde wohl niemand vermuten</sup> Wahrheit steckt, dass nicht nur die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen, sondern auch deren Anordnung, welche für die zeitliche Veränderlichkeit massgebend ist, <sup>von</sup> so schön quantitativem Gesetzmässigkeiten beherrscht wird, die man auf den ersten Blick darin gar nicht vermuten würde.

Aber was mir daran am Interessantesten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche ~~mit~~ <sup>kleinlicher</sup> dem Gegensatz zwischen (dynamischer Thermodynamik und der Molekularkinetik) ~~zusammen~~ illustrieren. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man ~~den~~ <sup>Frage</sup> den ~~Unterschied~~ ~~zwischen~~ ~~irreversiblen~~ ~~und~~ ~~reversiblen~~ <sup>mikroskopischen</sup> ~~Phänomenen~~ <sup>makroskopischen</sup> den Übergang zwischen (reversiblen) Molekularerscheinungen und (irreversiblen) Phänomenen sowohl experimentell wie theoretisch <sup>ganz</sup> exact verfolgen kann.

Diese Umwandlungs Vorgänge sind nämlich:

~~Man~~ ~~hat~~ ~~hier~~ ~~ein~~ ~~kleines~~ ~~vergrössertes~~ ~~Bild~~ ~~des~~ ~~was~~ <sup>sonst</sup> man (einen Diffusionsvorgang nennt). Es diffundieren die im beobachteten Volumen befindlichen Teilchen gerade so als ob man die Diffusion einer Schicht einer Substanz mit der <sup>von Flüssigkeit</sup> ~~Flüssigkeit~~ <sup>außen</sup> ~~außen~~ und die inneren Teilchen durcheinander. (Es kommt nun ganz auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungerichtete Brown'sche Bewegung <sup>erscheint</sup> vorkommt. <sup>in einem Ozean</sup> innerhalb des Bereichs der mittleren Schwankung folgen Ist (den Anfangszustand) die Anfangszahl 0 oder 1, so sehen wir, dass die Teilchenzahl hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass hierauf wieder eine 5 folgt, <sup>und</sup> noch seltener wird eine grössere Zahl folgen; dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine kleinere Zahl, 2, oder 3, folgt. Wäre der Anfangszustand noch abnormer, z.B. 17, so wäre mit noch grösserer ~~Wahrscheinlichkeit~~ <sup>Sicherheit</sup> eine Abnahme zu erwarten, ~~und man~~ ~~best~~ ~~mit~~ ~~der~~ ~~Formeln~~ ~~berechnen~~ ~~das~~ ~~die~~ ~~mittlere~~ ~~Verhältnis~~ ~~eben~~ ~~so~~ ~~wie~~ ~~man~~ ~~sich~~ ~~der~~ Salzgehalt einer stark konzentrierten Schicht durch Diffusion gegen die schwächer konzentrierte Umgebung ausgleichen würde. Und man kann mit Hilfe jener Formeln leicht berechnen, dass die ~~mittlere~~ durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl  $D = (n-1)P$  beträgt, was genau dem Betrage entspricht, wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie für einen solchen ~~den~~ Fall liefern würde, wobei



A

1

6

6

...

er

22

5.

7

1

4

•

A

4

↑

2



2

2

2



0

2

22

2



Annahme, dass wir es mit einem kontinuierlichen Medium ~~von~~ <sup>zu tun haben,</sup> welches den Diffusionskoeffizienten  $D$  besitzt. Man kann den Koeffizienten  $D$  geradezu als Diffusionskoeffizienten der Emulsion ~~an~~ <sup>(die Formel für  $D$ )</sup> (Smyth's Law) beschreiben, denn er charakterisiert die ~~Einwirkungs~~ <sup>Einwirkungs</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> Ausbreitung einer Emulsion in dem umgebenden Medium.

Der Mechanismus der Diffusion einer Schmelzung ist ganz identisch mit der ganze Unterschied besteht darin, dass die ~~thermischen~~ <sup>thermischen</sup> Bewegungen der Salz-moleküle infolge deren kleiner Dimensionen so viel rascher sind.

<sup>vor 20 Jahren Philosoph, Physiker und Chemiker gegen das klassische Theorem gepöbelt haben</sup>  
<sup>des Kampfes zwischen ~~der~~ <sup>der</sup> und ~~der~~ <sup>der</sup> in der Einwirkung</sup>  
~~Nun erinnern wir uns an die Einwirkung,~~ <sup>Nun erinnern wir uns an die Einwirkung,</sup> welche nimmersatt von ~~den~~ <sup>den</sup> ~~gegen~~ <sup>gegen</sup> die ~~Einwirkung~~ <sup>Einwirkung</sup> ~~erheben~~ <sup>erheben</sup> wurden.

Zoschmidt bemerkte ~~das~~ <sup>das</sup> sowohl als Erster, dass sämtliche Konversionen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen ~~den~~ <sup>den</sup> Molekulargeschwindigkeiten in einem gegebenen Moment das entgegengesetzte Zeichen erteilt, so müssten alle molekularen Vorgänge rückwärts verlaufen - entgegen dem Satze vom Wachsen der Entropie. Von vorherigen solchen aber ~~ist~~ <sup>ist</sup> das oder minus Zeichen gleich berechtigt zu sein, also ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~es~~ <sup>es</sup> ~~schon~~ <sup>schon</sup> ~~alle~~ <sup>alle</sup> ~~einzelnen~~ <sup>einzelnen</sup> ~~Vorgänge~~ <sup>Vorgänge</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~schon~~ <sup>schon</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~einseitigen~~ <sup>einseitigen</sup> ~~Verlauf~~ <sup>Verlauf</sup> ~~ganz~~ <sup>ganz</sup> ~~unbegreiflich~~ <sup>unbegreiflich</sup> zu sein. umkehrbar sein - ~~was~~ <sup>was</sup> ~~im~~ <sup>im</sup> ~~Krassem~~ <sup>Krassem</sup> ~~Widerspruch~~ <sup>Widerspruch</sup> ~~zur~~ <sup>zur</sup> ~~Thermodynamik~~ <sup>Thermodynamik</sup>.

An unserem Beispiel ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~es~~ <sup>es</sup> ~~schon~~ <sup>schon</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~tatsächlich~~ <sup>tatsächlich</sup> ~~leicht~~ <sup>leicht</sup>, dass die Diffusion der Emulsionsteilchen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wie sehen ja, dass ~~hier~~ <sup>hier</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Konzentration~~ <sup>Konzentration</sup> ~~5~~ <sup>5</sup> ~~auf~~ <sup>auf</sup> ~~2~~ <sup>2</sup> ~~heruntersinkt~~ <sup>heruntersinkt</sup>, aber ~~abenschnappt~~ <sup>abenschnappt</sup> ~~wieder~~ <sup>wieder</sup> ~~von~~ <sup>von</sup> ~~2~~ <sup>2</sup> ~~auf~~ <sup>auf</sup> ~~5~~ <sup>5</sup> ~~anstiegt~~ <sup>anstiegt</sup>. Allgemein lässt sich aus unserer Formeln ohne weiteres nachweisen, dass die Häufigkeit einer Zahlenfolge (ab) gleich sein muss mit der Häufigkeit der umgekehrten Folge (ba). ~~Die~~ <sup>Die</sup> ~~Abnahme~~ <sup>Abnahme</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~Wachstum~~ <sup>Wachstum</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Konzentration~~ <sup>Konzentration</sup> ~~sind~~ <sup>sind</sup> ~~gleich~~ <sup>gleich</sup> ~~wahrscheinlich~~ <sup>wahrscheinlich</sup>.

Nun aber, warum glauben ~~wir~~ <sup>den</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Physiker~~ <sup>Physiker</sup> ~~immer~~ <sup>immer</sup> ~~noch~~ <sup>noch</sup> ~~an~~ <sup>an</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Diffusion~~ <sup>Diffusion</sup> ~~irreversibel~~ <sup>irreversibel</sup> ~~verläuft~~ <sup>verläuft</sup>? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst ~~in~~ <sup>in</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~Sauerstoff~~ <sup>Sauerstoff</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~Stickstoff~~ <sup>Stickstoff</sup> ~~spaltet~~ <sup>spaltet</sup>? Es müsste ja ein solcher Fall ebenso oft vorkommen wie ~~das~~ <sup>das</sup> ~~übliche~~ <sup>übliche</sup> ~~Vermischung~~ <sup>Vermischung</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~zwei~~ <sup>zwei</sup> ~~Gase~~ <sup>Gase</sup>. ~~Das~~ <sup>Das</sup> ~~hängt~~ <sup>hängt</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Einwand~~ <sup>Einwand</sup> ~~zusammen~~ <sup>zusammen</sup>, welchen nimmersatt Zermelo 1896 ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~gegen~~ <sup>gegen</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Einstheorie~~ <sup>Einstheorie</sup> ~~vorgebracht~~ <sup>vorgebracht</sup> hat und welchen ihm in eine heftige Polemik mit Boltzmann ~~verursacht~~ <sup>verursacht</sup> hat. Seine in einem allgemeinen mechanischen Satze von Poincaré wird nämlich die ~~Ordnungen~~ <sup>Ordnungen</sup> ~~(Konversionen~~ <sup>Konversionen</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~chaotischen~~ <sup>chaotischen</sup> ~~Systeme~~ <sup>Systeme</sup> ~~immer~~ <sup>immer</sup> ~~„quasi-periodisch“~~ <sup>„quasi-periodisch“</sup>, so dass der Anfangszustand nach beliebig langer Zeit beliebig nahe wieder erreicht wird. In seinem Werkquell liest ich folgendes:

<sup>Wir</sup> <sup>in einem Falle ganz genau</sup> <sup>es durchschnittlich dauert, bis der</sup>

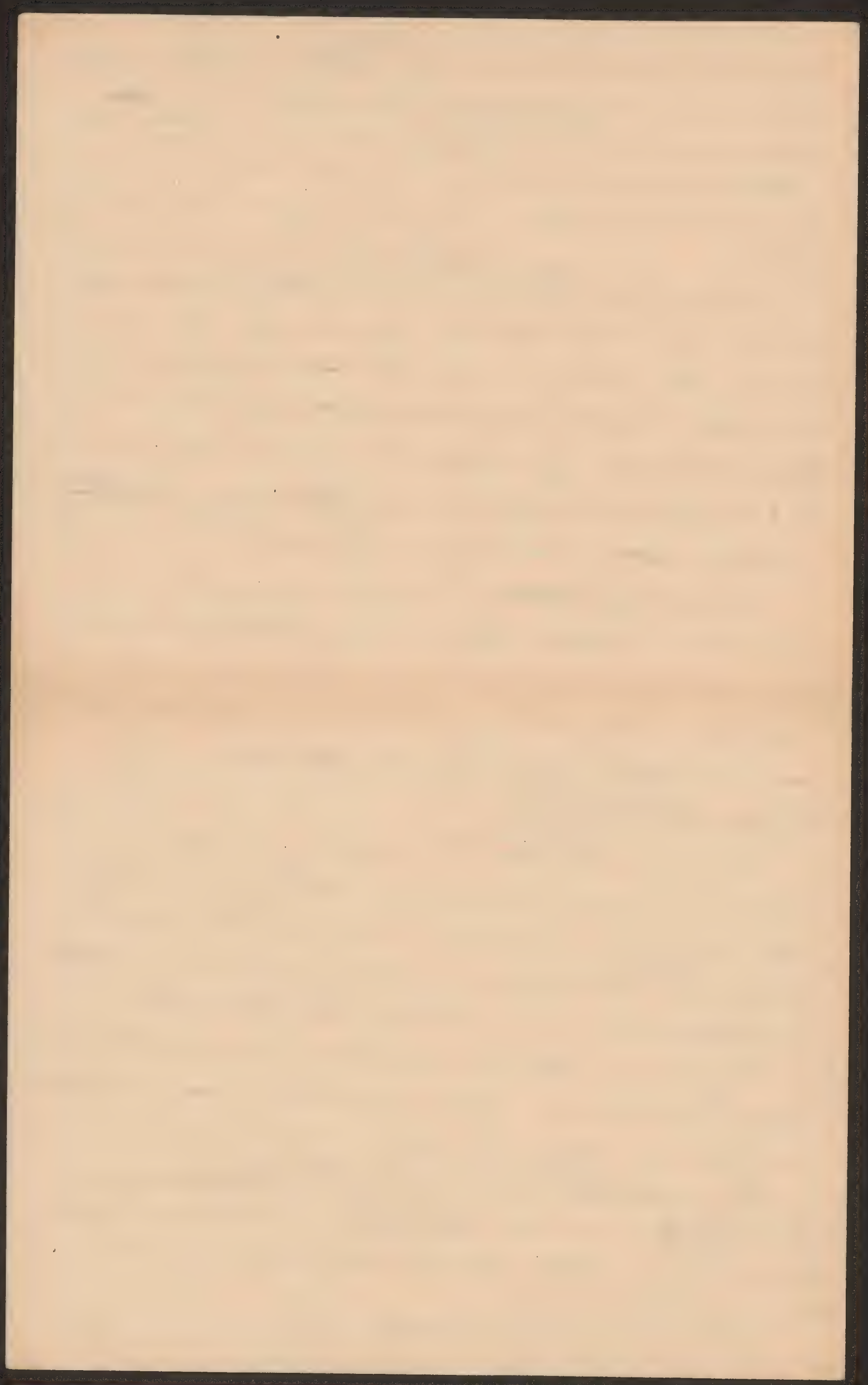
Nun können ~~wir~~ <sup>wir</sup> ~~berechnen~~ <sup>berechnen</sup>, wie lange ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~solcher~~ <sup>solcher</sup> ~~Zustand~~ <sup>Zustand</sup> ~~des~~ <sup>des</sup> ~~Anfangs~~ <sup>Anfangs</sup> ~~zustands~~ <sup>zustands</sup> ~~zurückkehrt~~ <sup>zurückkehrt</sup>.

In der Seeberg'schen Zahlenreihe verfahren durchschnittlich 4.5 Intervalle, während der Wiederkehr der 0; ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~analog~~ <sup>analog</sup> ~~betragt~~ <sup>betragt</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~empirische~~ <sup>empirische</sup> ~~Wiederkehrzeit~~ <sup>Wiederkehrzeit</sup> ~~für~~ <sup>für</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Zahlen~~ <sup>Zahlen</sup>

Zahlen	1	2	2	4	5
	31	40	71	16	118

Intervalle.







Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer ~~Teil~~ Beobachtungsreihe mit von  $\frac{518}{39} =$  Minuten entspricht, überhaupt nur je einmal vor. Wie lange müsste man nun <sup>warten</sup>, um einmal 20 die Wiederkehr der Zahl 17 <sup>(durchschnittlich)</sup> beobachten zu können?

Aus meinen Formeln fand ich, dass hierfür durchschnittlich  $N = \frac{1 - \frac{e^{-v} v^n}{n!}}{\frac{e^{-v} v^n}{n!} [1 - P(n, n)]}$

Intervalle nötig sind. Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit 10<sup>10</sup> Stellen, so dass man in der Klasse von ~~Svedberg~~ hätte circa 50,000 Jahre ~~seiner~~ seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er einmal eine Teilchenzahl 17 zu sehen gewünscht hätte!

Das genügt wohl um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem <sup>stark</sup> abnormalem ~~W~~ Anfangszustand ausgeht, so erfolgt <sup>(im Anblick der Konzentration)</sup> anfangs mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit eine Zunahme der Entropie, entsprechend den wohlbekannten Gesetzen irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch <sup>gelegentlich</sup> ~~gelegentlich~~ der gerade umgekehrte Vorgang einmal eintreten, aber die Zeitperiode wann dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie das Kommen eines solchen Umkehr der Diffusion zu beobachten. Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleichwahrscheinlich, wenn es sich um den <sup>(um ausserordentlich lang Zeiträume)</sup> stationären Zustand handelt. ~~Aber das Zeit~~ <sup>(für diesen Zustand)</sup> ~~Herstellung des stationären~~ Sonst aber, <sup>(ist der Einfluss des Anfangszustands massgebend, und falls derselbe stark abnormal war ist in der Praxis)</sup> ~~ist der Einfluss des Anfangszustands massgebend, und falls derselbe stark abnormal war ist in der Praxis)~~ nur eine Entropiezunahme zu erwarten.

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die  $3 \cdot 10^{19}$  Stickstoff und Sauerstoff Moleküle eines Kubikcentimeters atmosphärischer Luft handelte. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung  $\delta^2$  ~~ist~~ laut Formel ( ) ein so äusserst enger, dass man in der Praxis in allen Fällen, wo es sich um Konzentrations-Unterschiede von <sup>merklicher</sup> grösserer Ordnung als  $\frac{1}{3 \cdot 10^9}$  handelt, nur die irreversible Diffusion beobachten wird, <sup>(entstehen in einem im Gleichgewicht befindlichen System)</sup> Ebenso ~~gibt~~ <sup>(in jedem Augenblicke)</sup> ~~gibt~~ automatische Temperaturdifferenzen, es geht tatsächlich Wärme von kälteren zum wärmeren Körper über und doch scheint im Grossen alles in Einklang mit der üblichen Wärmeleitungstheorie zu verlaufen.

— wie die Energietheorie es haben wollte —

Allerdings sinkt dabei der zweite Hauptsatz der Wärme theorie von Range eines obersten Naturgesetzes herab zur Stellung einer <sup>(nur im allgemeinen)</sup> ~~empirischen~~ <sup>menschenliche</sup> ~~gesetz~~ für die <sup>(Praxis)</sup> genügend genauen Näherungsregel. Die Sache lässt sich übrigens auch noch von einem etwas anderen Standpunkt betrachten: mit Rücksicht



Erster Entwurf des Vertrages in Ser.

Umsicht - denn. Gesellschaft

4161 1715  
1815

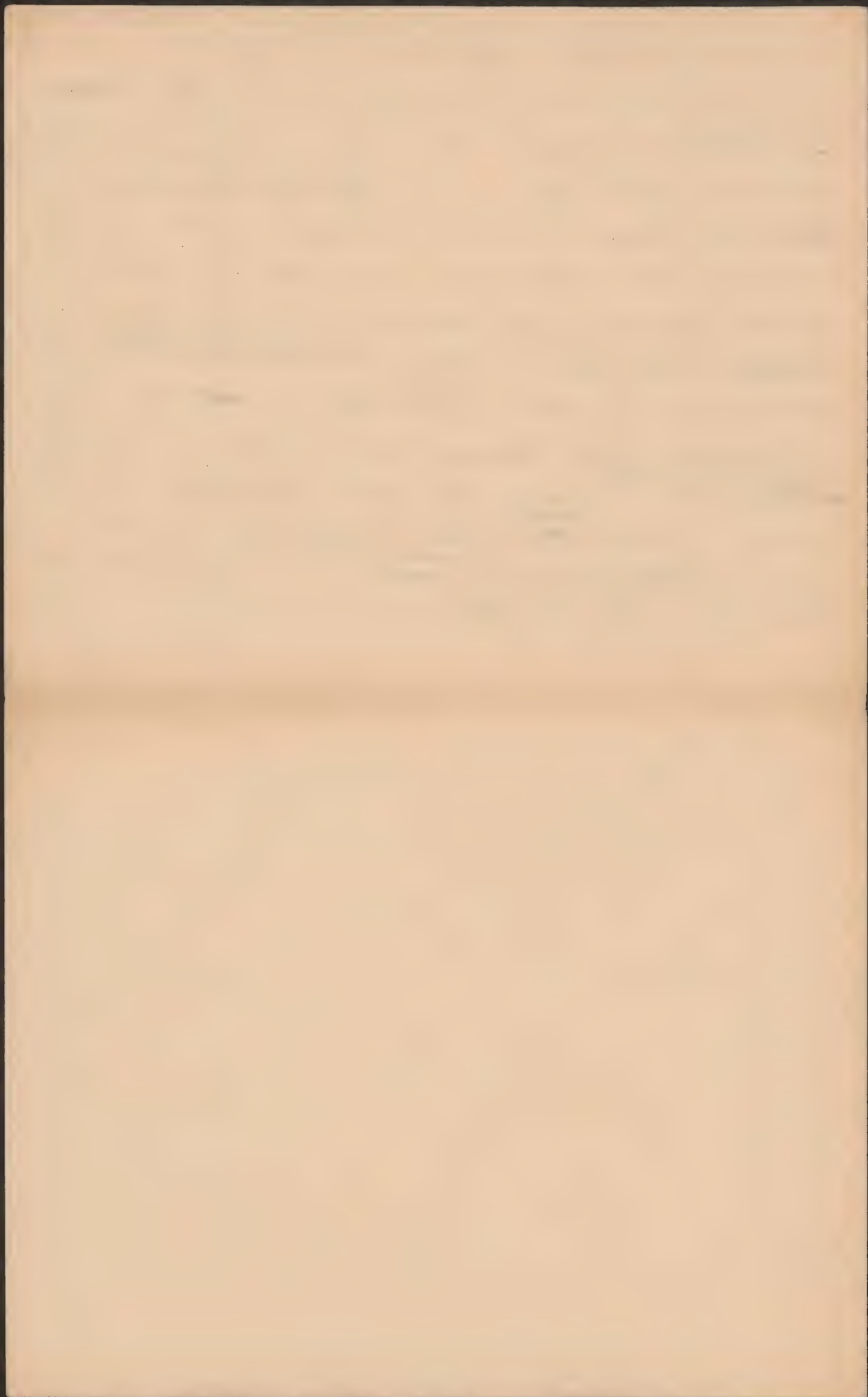


auf Arbeitsleistung und Richtigkeit eines Perpetuum mobile.

Wenn wir sehen, dass die Teilchenzahl vom Normenwerte  $n$  auf den Wert  $n$  <sup>anstiegt</sup> ~~wächst~~ so ~~erhöht~~ entspricht das der Leistung, dass ~~von selbst~~ einer Kompressionsarbeit im Betrage von  $-\frac{pH_0}{N} \log \frac{n}{n_0}$ . (Also wenn wir in der Vorlesung schon Zahlenwerte die Zahl 7 erhalten sehen, so kann man sagen, dass <sup>(entgegen dem II Hauptsatz)</sup> von selbst auf Kosten der ~~Leistung~~ umgebunden Wärmeenergie eine Arbeit von  $10^{13}$  Erg geleistet worden ist. Trotzdem dass solche ~~und~~ Arbeitsquantitäten, im Widerspruch zu Carnot und Clausius, auftreten, ist doch die Konstruktion eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile weiter Art unmöglich, und zwar darum weil es nicht von unserem Willen sondern vom Zufall abhängt <sup>in dem einen oder im entgegengesetzten Sinne</sup> das ~~Bestehen~~ <sup>Verlauf</sup> der ~~anomalie~~ <sup>ob die Erscheinung</sup> ~~abnorm~~ <sup>verläuft</sup>.  
Insoweit ich aber diese Gedanken bereits <sup>bei einer</sup> ~~an~~ <sup>letzten</sup> anderen Stelle schon dargestellt.

Wesentlich Neues ist <sup>all</sup> in diesen Betrachtungen natürlich nicht enthalten denn Boltzmann hat ja in gewisser Weise gerade diese <sup>Wohl befriedigend</sup> Aufklärung der angeblichen Widersprüche zwischen Kinetik und Thermodynamik vorausgesehen. Es ist aber doch <sup>wohl befriedigend</sup> ~~bestätigt~~ dass man in einem konkreten Fall die Richtigkeit seiner Anschauungen <sup>(und mathematisch exakter Weise)</sup> ~~graduell~~ <sup>ad oculos demonstravit sich</sup> ~~konstatieren~~ <sup>betreff</sup> eines der größten Probleme der neueren Physik







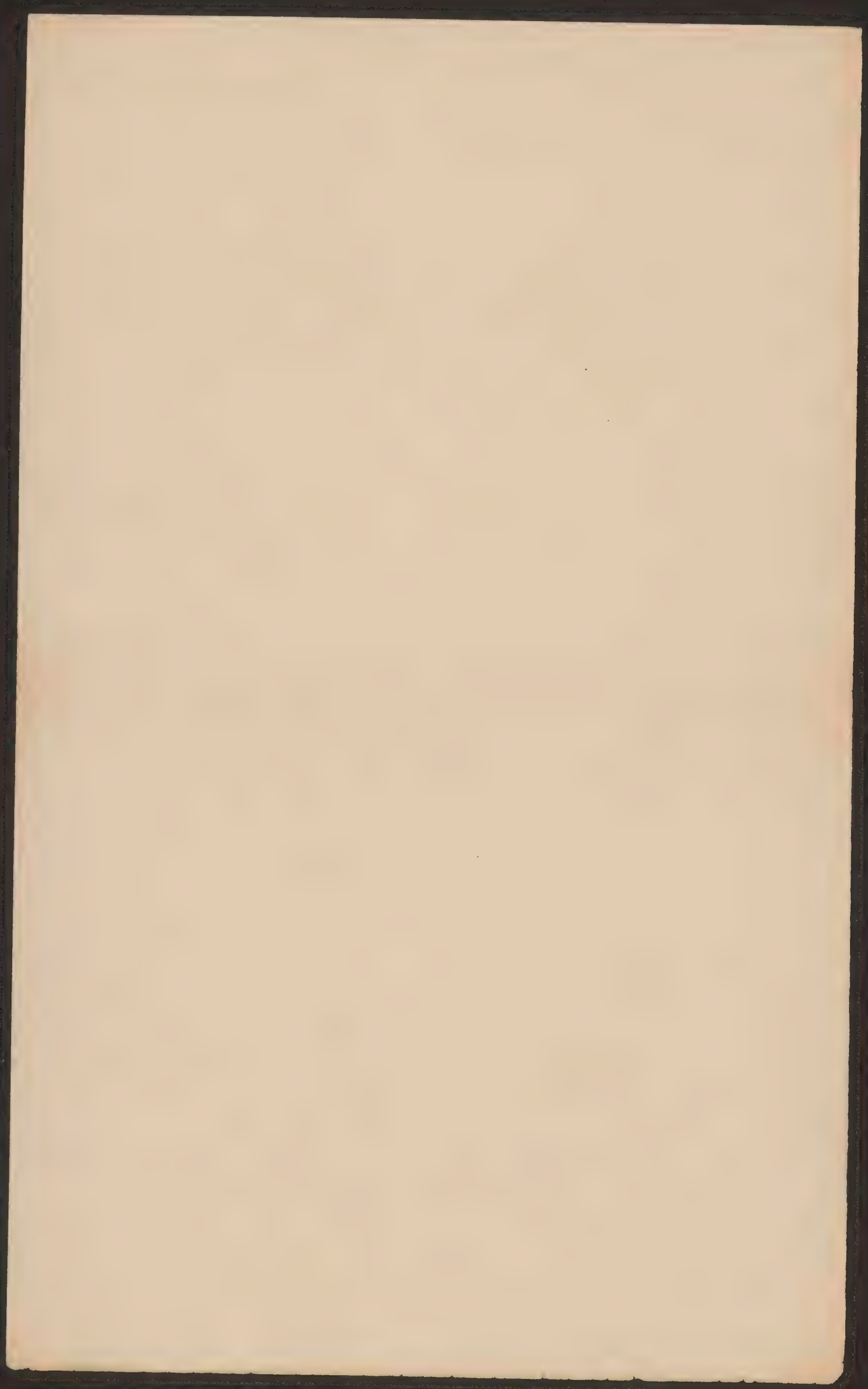
Der Gegenstand, über welchen ich heute sprechen möchte, könnte man mit einem kurzen Worte, welches sich mit der Zeit vielleicht einbürgern dürfte, als „Emulsions Statistik“ bezeichnen. Die statistische Betrachtungsweise hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik durchdrungen, sogar Optik und Radioaktivität, und eigentlich ist der Gedanke sehr naheliegend, statistische Methoden auf das Studium der Emulsionen anzuwenden, denn eine Emulsion, wo man es mit einer Menge gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, scheint ja von vornherein ein viel passenderes Objekt für ihre Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene Substanzen, oder optische Strahlungen.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesem Wege erreichen lässt. Nun, es hat sich gezeigt, dass die Emulsions-Statistik das geeignetste Hilfsmittel bildet, um uns betreff der Gesetze, welche die Emulsionen und kolloiden Lösungen, beherrschen, ins besondere was Stabilität und osmotischen Druck derselben anbelangt, Aufklärung zu verschaffen. Ausserdem aber beleuchtet sie manche allgemeinere Probleme, wie das Verhältnis zwischen Thermodynamik und Molekular kinetik, von einer neuen Seite, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physiko-chemischen Anwendung ein gewisses Interesse bietet.

Die Methode der Emulsions statistik ist prinzipiell sehr einfach: sie besteht in der systematischen Zählung der Emulsionsteilchen, welche sich in bestimmten, optisch abgegrenzten Volumteilen der Emulsion <sup>gerade</sup> aufhalten. Dies kann entweder so geschehen, dass man eine mikrophotographische Moment-Aufnahme (bei Dunkelfeldbeleuchtung) eines Volumteils macht und auf der Platte die betreffenden Zählungen vornimmt.

Oder ~~aber~~ man kann auch unmittelbar, bei subjektiver Beobachtung, die Anzahl der gerade im Gesichtsfeld des Mikroskops befindlichen Teilchen bestimmen, was allerdings nur dann möglich ist, wenn diese Zahl nicht zu gross ist, so dass man sie mit einem Blick überschauen kann.

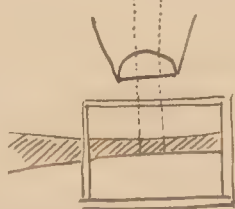






Nach dieser letzteren Methode werden systematische Messungen insbesondere von Svedberg und dessen Mitarbeitern angestellt, und mit den Resultaten derselben werden wir uns im weiteren Verlaufe am meisten zu beschäftigen haben.

Svedberg ging so vor, dass er mittels Spalt- Ultramikroskops eine Gummi-gutt-Emulsion oder eine kolloidale Goldlösung beobachtete, von der nur eine ganz dünne Schicht (2  $\mu$  Dicke) beleuchtet wurde.

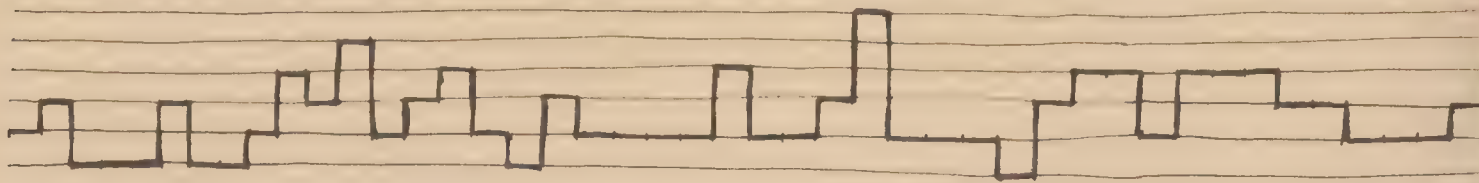


Dabei war das Gesichtsfeld mittels einer passenden Okularblende so weit verengt, dass <sup>darin</sup> im Mittel nur zwei oder drei Teilchen sichtbar waren, also eine bequeme Zählung ermöglicht war.

<sup>Über die Vorrichtung</sup> Die Beobachtungsanordnung ~~war~~ mit einem rotierenden Sektor verbunden, so dass das im Allgemeinen dunkle Gesichtsfeld in gleichen Zeitintervallen (39 mal pro Minute) ganz kurz durchleuchtet wurde. So wurden die in jenen äquidistanten Zeitmomenten gerade sichtbaren Teilchen gezählt und die betreffenden Zahlen wurden notiert; als Beispiel sei hier eine derartige, 518 Einzel-Messungen umfassende Zahlenreihe angeführt:

120 00 200 13 24 123 102 111 131 125 111 0 23 313 332 211 122 422 122 612  
 214 234 524 114 131 142 310 010 042 112 312 320 111 100 011 121 100  
 132 000 001 001 100 010 002 322 100 211 000 020 100 133 312 200 023 122  
 102 401 110 212 221 122 310 001 103 311 102 101 100 101 030 113 121 210 101  
 211 112 111 000 322 101 230 201 212 132 111 011 002 331 224 211 000 120 301  
 010 022 173 441 010 100 211 211 144 442 121 144 013 212 331 431 301 122  
 212 331 012 111 122 241 223 111 332 213 211 000 410 43 2012 1200 1132 22  
 31200 25321 20332 3311110 02100 220130 11321 131200 101314 322 11 221  
 1223 234 4222 30321 4215 32200 202 142 123 232 043 11 231 200 3314  
 22345 21341 104123 2222 0221.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen ~~haben wir~~ ist der Anfang derselben auch graphisch dargestellt.

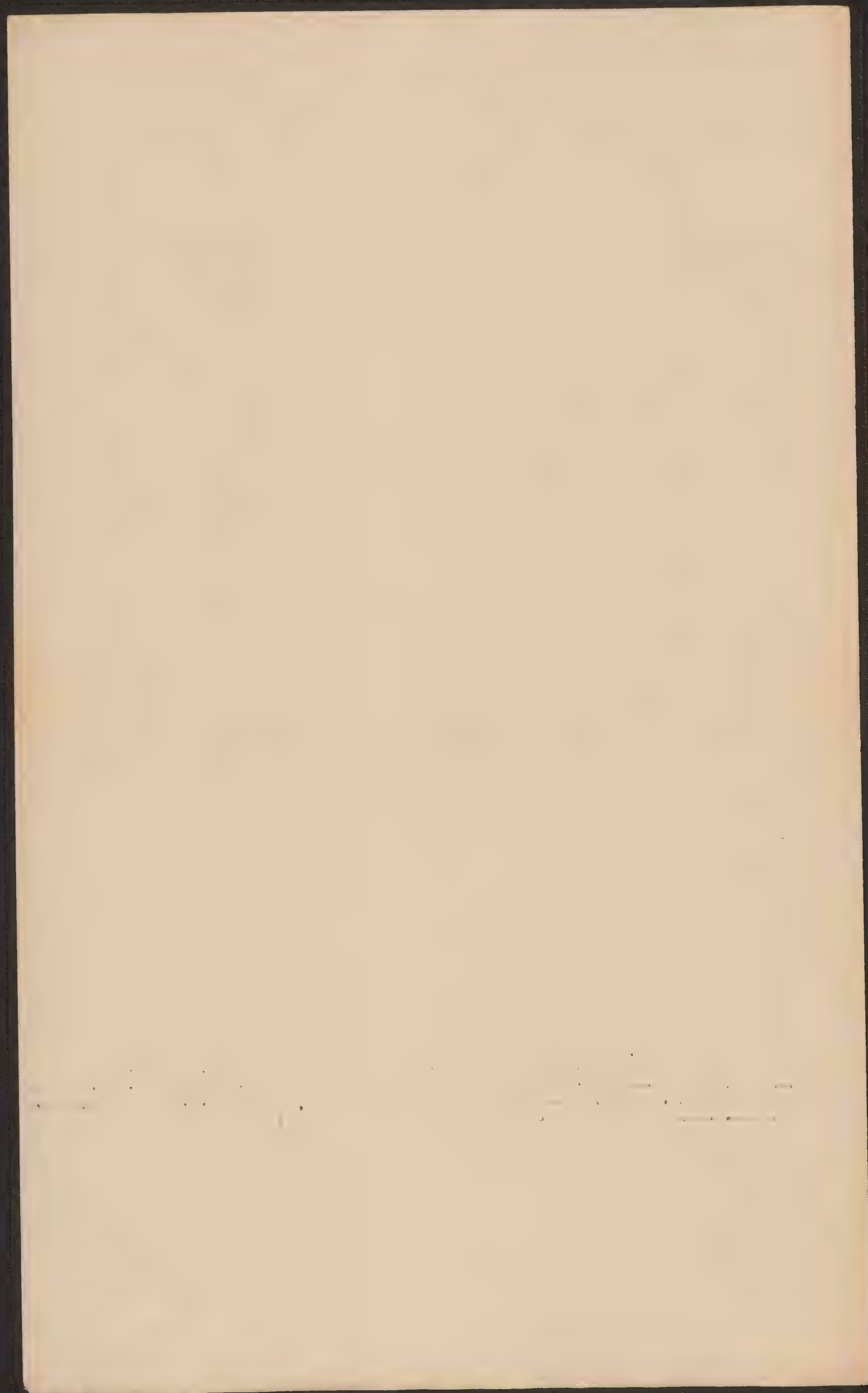


~~Während die Kapreslöse, scheinbar vollständig regellos~~ <sup>der Erscheinung</sup> Verlauf ~~(nach demselben) hervortritt.~~

Was kann man nun aus einer derartigen Zahlenreihe für Folgerungen ziehen?

Vor allem überrascht uns eine Erscheinung, welche einem Anhänger der orthodoxen, antiatomistischen Thermodynamik unbegreiflich bleiben müsste: die außerordentliche Voränderlichkeit der Teilchenzahl. Das arithmetische Mittel beträgt 1.55, also sollte







man im Sinne der klassischen Thermodynamik, welche den Zustand eines in Ruhe befindlichen Körpers durch Druck und Temperatur (als einzige unabhängige Veränderliche) <sup>induziert</sup> definiert ansieht, erwarten, ~~daß~~ eine unveränderliche Anzahl, in unserem Falle ein oder zwei Teilchen, vorzufinden. Dagegen sehen wir, dass alle möglichen Zahlen, von 0 bis 7 in scheinbar ganz unregelmässiger Abfolge vorkommen. Noch besser tritt dieser kaparsionäre, scheinbar regellose Verlauf der Erscheinung in der graphischen Darstellung hervor, welche den Anfang jener Zählerei illustriert.

Vom Standpunkt der Molekulartheorie ist diese Veränderlichkeit leicht verständlich, denn die Teilchen nehmen an der fortwährenden Molekularbewegung der Flüssigkeit teil; sie führen ihre Brown'schen Bewegungen aus, eintreten durcheinander wie ein Haufen Snellen und es hängt grossenteils vom Zufall ab, wie viel sich im betrachteten Räume gerade aufhalten.

Dieses indeterministische Element des Zufalls berechtigt uns zur Anwendung ~~von~~ von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und zur statistischen Bearbeitung des gesammelten ~~Materials~~ <sup>Materials</sup> welche ich vor zehn Jahren für die Verteilung von Gasmolekülen und von Molekülen einer gelösten Substanz abgeleitet habe. Bekanntlich besteht ja vom Standpunkt der kinetischen Theorie überhaupt kein prinzipieller Unterschied zwischen Emulsions-Teilchen und gelösten Molekülen und andererseits herrscht eine weitgehende Analogie zwischen letzteren und Gasmolekülen, welche sich auch experimentell darin ausdrückt, dass das Vant'Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen identisch ist mit dem Doyle-Charles'schen Gas-Gesetz.

Man kann nun leicht voraussagen, dass die momentane räumliche Anordnung von Gasmolekülen eine äusserst unregelmässige sein muss, ganz im Gegensatz zur geordneten Raumgitter-Anordnung der Moleküle eines kristallinen festen Körpers, und ganz dasselbe gilt für Emulsions-Teilchen: sie werden nicht <sup>genau</sup> gleiche Abstände innehalten, sondern etwa ein solches Bild geben wie Regentropfen auf dem Strasspflaster. ~~Das~~

Den höchsten Grad von Unregelmässigkeit erreicht aber diese Anordnung, wenn es sich um Moleküle eines idealen Gases handelt, oder um Teilchen einer stark verdünnten Emulsion, da dann die Wirkung starker Molekularkräfte verschwindet und <sup>somit</sup> jedes Teilchen







sich vollständig unabhängig von den übrigen bewegt. Für diesen Fall lassen sich mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, insbesondere durch Anwendung der sogen. Demoullinschen Regel verhältnismässig einfache Formeln ableiten, für deren Beweis ich auf meine frühere Arbeit oder die neueren Publikationen von R. Lorenz und W. Eitel verweisen kann.

Ist nämlich  $\nu$  die Anzahl von Teilchen, welche bei normaler, gleichförmiger Verteilung auf das betrachtete Volumen entfallen würde, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass zufälligerweise sich  $n$  Teilchen darin aufhalten:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}$$

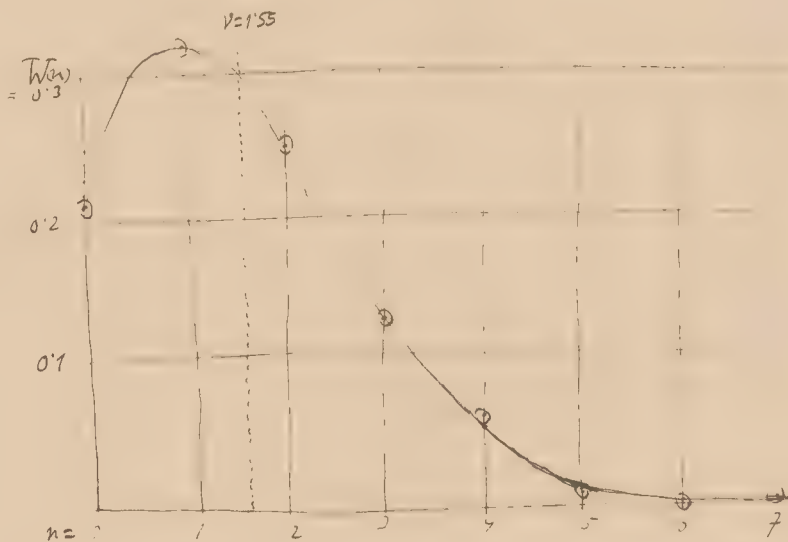
Auf die Gestalt des betreffenden Volumenteiles kommt es dabei gar nicht an.

Also sind die Wahrscheinlichkeiten, dass gar kein Teilchen, ein zwei, drei Teilchen sich in dem betreffenden Volumen befinden, gleich:

$n$	0	1	2	3	4
$W(n)$	$e^{-\nu}$	$\frac{e^{-\nu} \nu}{1}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^2}{1 \cdot 2}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}$

Diese Werte sollten, der Theorie zufolge, die relative Häufigkeit der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich grosse Volumenteile der Emulsion betrachtet, oder auch wenn man denselben Volumenteil während längerer Zeit zu wiederholten Malen beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat. Um dies mit jener Zahlenreihe zu vergleichen, zählen wir, wie oft darin die Zahlen 0, 1, 2, 3 ... vorkommen, berechnen daraus den betreffenden Prozentsatz, also die empirische Wahrscheinlichkeit  $W_{emp}$  und vergleichen diese Werte mit den aus obigen Formeln für  $\nu = 1.55$  berechneten Grössen  $W_{th}$ :

$n$	$N$	$W_{emp}$	$W_{th}$
0	112	0.216	0.212
1	108	0.324	0.328
2	110	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001
	518	1.000	



Die Übereinstimmung, welche auch graphisch durch die obestehende Figur dargestellt wird, ist wohl sehr befriedigend. Dabei sind die betreffenden Punkte behufs besserer Übersicht durch eine Curve verbunden worden, obwohl es sich eigentlich um diskontinuierliche Werte handelt





<sup>continuirliche</sup>  
und eine (Curvenmathematik) keinen Sinn hat; ein solches Bild gibt uns nämlich eine anschauliche Vorstellung davon, wie sehr die Verteilung von völliger Gleichförmigkeit (welcher der Wert  $v = 1.55$  entsprechen würde) abweicht. Falls die normale Anzahl  $v$  der Teilchen eine große wäre, <sup>wäre</sup> müsste diese Curve übrigens genau den Charakter der bekannten Laplace-Gauss'schen Fehlerkurve besitzen.

Anstatt dessen kann man die Ungleichförmigkeit der Verteilung auch durch Angabe einer einzigen Größe charakterisieren, nämlich der sogenannten "mittleren Schwankung". Ähnlich wie in der Gauss'schen Fehlertheorie die Präzision einer Messungsreihe durch die Größe des durchschnittlichen Fehlerquadrates charakterisiert wird, ebenso kann man als Mass der Ungleichförmigkeit der Verteilung unseres Emulsionsstättchen ~~des~~ durchschnittliche Quadrat der Konzentrations-Schwankung annehmen:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{v} \left( \frac{\sum x_i^2}{v} - \bar{x}^2 \right)$$

Hierfür folgt nun aus obigen Wahrscheinlichkeitsformeln ein sehr einfaches Resultat, man erhält nämlich:  $\overline{\delta^2} = \frac{1}{v}$

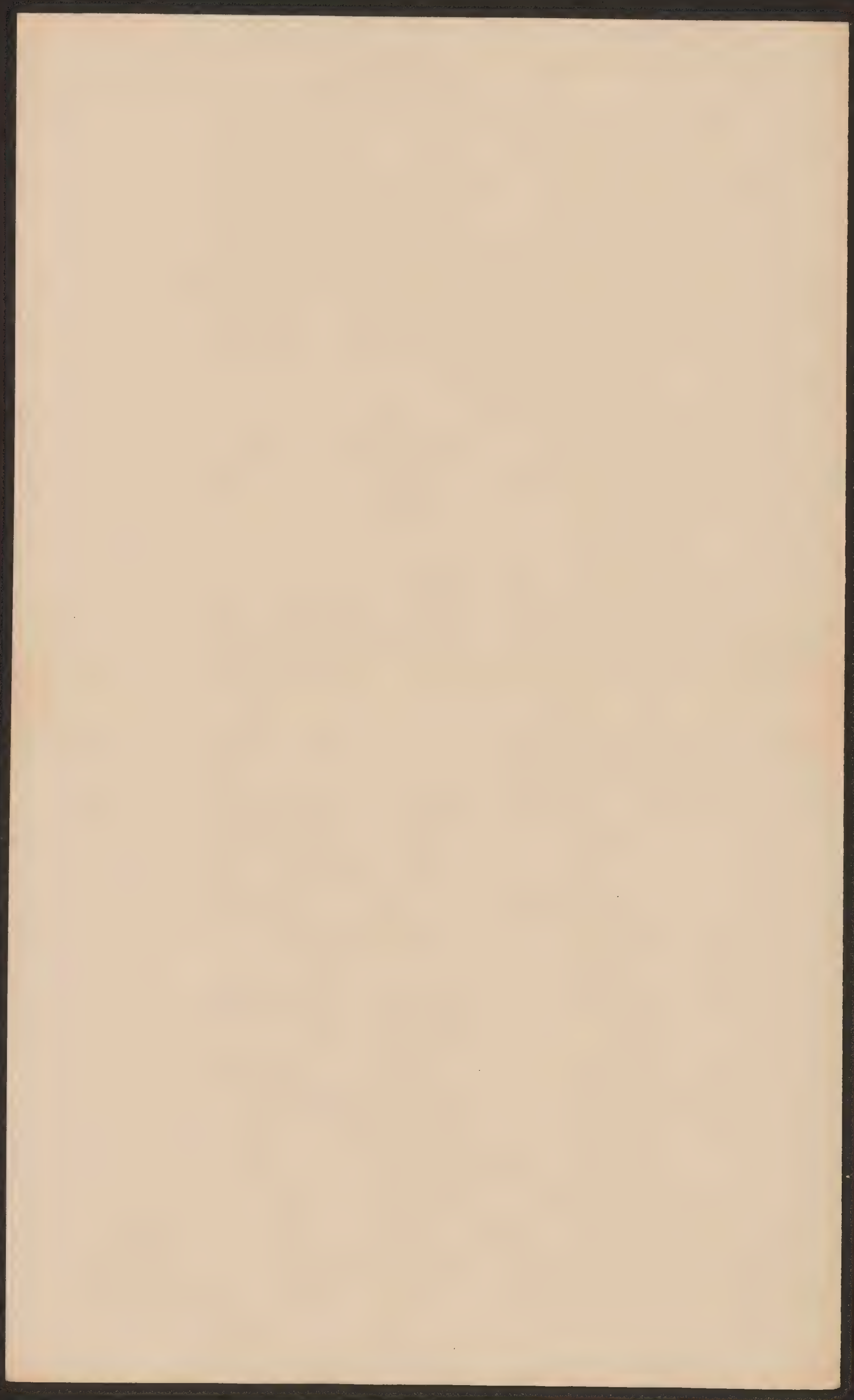
Also ist die mittlere ~~mittlere~~ Konzentrations-Schwankung  $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{v}}$  ~~unabhängig~~ von der normalen Anzahl von Teilchen, welche auf das betrachtete Volumen entfallen, und zwar ist sie der Wurzel aus derselben umgekehrt proportional. Wenn man nun die betreffenden Mittelwerte aus jener Zahlenreihe ausrechnet, erhält man  $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0.798$  während die theoretische Formel verlangen würde:  $\overline{\delta^2} = \frac{1}{1.55} = 0.803$ . Somit haben wir auch hier eine sehr schöne Übereinstimmung.

Das ist gewiss befriedigend, dass unsere theoretischen Formeln bestätigt werden, aber wenn sich daraus sonst keine weiteren Schlüsse ziehen lassen, wäre die Sache nicht so richtig. Erhöhtes Interesse gewinnt aber <sup>die statistische</sup> ~~die~~ Methode dadurch, dass sie Aufschluss bietet über das grundlegende Problem <sup>\*)</sup> der Emulsions- und Kolloid-Physik: über die zwischen den Emulsionsstättchen wirkenden Kräfte und die damit zusammenhängenden Gesetze des osmotischen Druckes, der durch die Emulsionsstättchen ausgeübt wird.

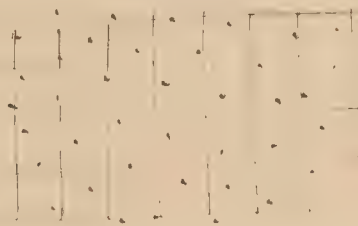
Um das zu verstehen, braucht man sich nur vorzustellen, dass die Teilchen starke abstoßende Kräfte aufeinander ausüben, etwa wie wenn ein jedes mit einem elastischen Polster umgeben wäre. Dann wird die Annäherung der Teilchen auf kleine Distanzen

\*)





erschwert und die Anordnung derselben muss stärker gleichförmiger werden:



Würden dagegen ~~bestimmte~~ anziehende Kräfte zwischen den Teilchen bestehen, so müsste im Gegenteil die Tendenz zur Agglomeration, zur Schwarmbildung vermehrt werden:



Man könnte somit aus dem blossen Anblick einer Momentphotographie der Emulsion schon die Art der Wechselwirkung der Teilchen erschliessen. Nun ist andererseits die Art der Teilchenkräfte massgebend für die Zustandsgleichung der Emulsion, das heisst für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Temperatur und Konzentration. So besteht also ein enger innerer Zusammenhang zwischen der räumlichen Verteilung der Teilchen und ~~der~~ der Art des durch dieselben ausgeübten osmotischen Druckes.

Um die Sache quantitativ untersuchen zu können, müssen unsere Verteilungsformeln der allgemeinen Voraussetzung angepasst werden, dass die Emulsionsteilchen auf einander gewisse innere Kräfte ausüben. ~~W~~-Ohne in Einzelheiten der Rechnung einzugehen, welche sich auf das bekannte  $\epsilon^{\text{th}}$  Gesetz Boltzmann's aus der statistischen Mechanik stützt, möge nur das willkürliche Endresultat angeführt werden.

Es zeigt sich ~~leicht~~ <sup>(gleicher Volumina)</sup>, dass die Teilchenzahlen im Allgemeinen analog verteilt sind, wie zufällige Fehler um einen Mittelwert und die Grösse der mittleren Schwankung  $\bar{\delta}^2$  hängt unmittelbar zusammen mit der „osmotischen Kompressibilität“ der betreffenden Emulsion.

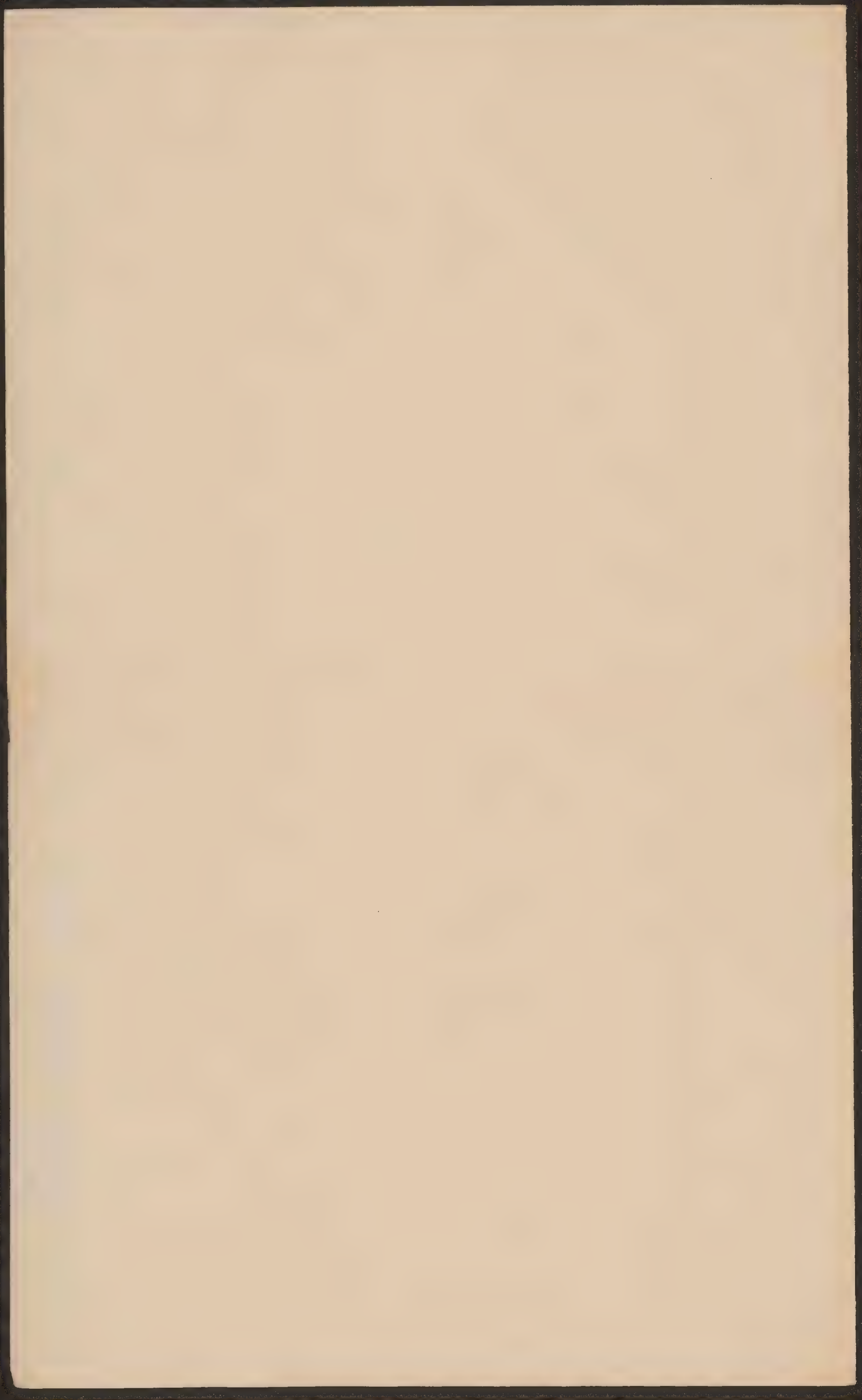
Ist nämlich die Grösse des osmotischen Druckes (in ihrer Abhängigkeit vom spezifischen Volumen<sup>(v)</sup> der Emulsion gegeben:  $p = p(v)$ , so nennen wir den Kompressibilitätskoeffizienten  $\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ , und das soll dann die Beziehung bestehen:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{H \cdot v}{N}$$

wo  $N$  die Loschmidt'sche Zahl,  $H$  die allgemeine Gaskonstante und  $v$  das beobachtete Volumen bedeutet.

Unsere frühere Formel ist natürlich ein Spezialfall der letzteren, denn nehmen wir das Vant'Hoff-Doyle-Charles'sche Gesetz an, ~~welches für genügend verdünnte Emulsionen~~





gelten muss, so <sup>hat</sup> ~~erhält~~ man in der jetzigen Darstellung Weise:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\bar{v}} = \frac{V}{N} \frac{N}{H\theta}$$

was sofort das frühere Resultat ergibt:  $\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\bar{v}}$ .

Ist dagegen beispielsweise die Kompressibilität geringer, wie dies bei Anwesenheit von Abstoßungskräften der Fall sein muss, so verringert sich die Schwankung  $\sqrt{\bar{\delta}^2}$  und die Verteilung wird gleichmäßiger. Überwiegen Anziehungskräfte, wie das für Gas-moleküle in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, so dass die Kompressibilität vergrößert ist, so wird die Inhomogenität der Substanz sehr begünstigt, was sehr in die bekannten „kritischen

Opaleszenz-erscheinungen zu erkennen gibt.

Während nun van der Waals und Thijssen Versuchen für verdünnte Emulsionen die Formel (1) ganz genau gilt, haben Frederickson und Watson

eine erhebliche Verminderung der Konzentrations-schwankungen ~~bei hohen Verdünnungen~~ beobachtet.

Frederickson (bei konzentrierten Emulsionen) beobachtet und daraus haben sie geschlossen, dass der osmotische Druck ~~des~~ <sup>der</sup> ~~Emulsionen~~ bedeutende Abweichungen vom Van't Hoff - Doyle'schen Gesetz, und zwar im Sinne einer Verminderung der ~~aufweist, und zwar derart dass die Kompressibilität vermindert erscheint~~ aufweist.

So wurden beispielsweise bei einer Summigkeit-Emulsion (Teilchen durchmesser  $0.4 \mu$ , Teilchenzahl  $107$  pro  $1000 \mu^3$ ) folgende Beobachtungen gemacht:

$n$	$N$	$\bar{v}_{emp}$	$\bar{v}_{ber Doyle}$
0	163	0.289	0.322
1	222	0.394	0.365
2	128	0.227	0.206
3	41	0.073	0.078
4	9	0.016	0.022

$$\bar{v} = 1.132$$

$$\bar{\delta}_{emp}^2 = 0.729$$

$$\bar{\delta}_{Doyle}^2 = 0.883$$

$$\frac{1}{\bar{v}_0} = 0.825$$

aus diesem folgt, dass die

Kompressibilität im Verhältnis

$$\frac{0.729}{0.883} = 0.825 \text{ kleiner wie}$$

mindestens als bei Geltung des Doyle'schen

Gesetzes.

Annäherung oder

Das ist ja von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsions-tellchen bei Annäherung einander abstoßen, denn sonst wäre die bekannte Stabilität der Emulsionen schwer zu erklären, aber eigenartig, vielleicht darf man sogar sagen: wenig glaubhaft — erscheint es doch, dass diese Abweichungen vom Doyle'schen Gesetz schon bei so grossen Verdünnungen auftreten sollten, wo die Volumkonzentration etwa  $0.000035$  beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihr Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Denn wir jedoch auf dies später zu sprechen kommen, möchte ich noch eine andere Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche einen zweiten, ebenfalls ausserordentlich einfachen Weg zur Erforschung der Gesetze des osmotischen Druckes eröffnet. Dieselbe beruht auf der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichtes, d. i. der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer





vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft mit der Zeit von selbst herstellt.

Denn bekanntlich bleiben die Emulsionsteilchen bei der Sedimentation nicht wirklich am Boden liegen, sondern sie bilden nach Art der Erd-Atmosphäre eine Schicht von nach oben zu allmählich abnehmender Dichte. Man misst da den osmotischen Druck gewissermaßen durch Vergleich mit der Schwerkraft. Bezeichnen wir nämlich mit  $\omega$  das scheinbare Gewicht eines Teilchens, also  $\omega = \frac{4}{3} \pi r^2 (\rho - \rho') g$ , und mit  $n_x$  die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit in einer gewissen Höhe  $x$ , so <sup>heißt</sup> ~~ist~~ (der osmotische Druck in jedem Querschnitt  $p_x$  das Gleichgewicht dem scheinbaren Gewicht sämtlicher überlagerter Teilchen, wächst also proportional mit der Gesamt-Anzahl derselben, von oben her gerechnet:

$$p_x = \omega \sum n_x$$



Der bloße Anblick einer derartigen Momentphotographie einer vertikalen Flüssigkeitssäule lässt also die Zunahme des osmotischen Druckes von oben nach unten durch Abzählung der Teilchen quantitativ ganz genau verfolgen, und man kann sehr  $p$  als Funktion ~~von~~ der Höhe  $x$  graphisch darstellen.

Andererseits aber ist der osmotische Druck Funktion der <sup>in</sup> ~~der~~ der betreffenden <sup>Höhe</sup> ~~Stelle~~  $x$  herrschenden Konzentration, das heißt der Teilchenzahl  $n_x$  pro Volumen Einheit, welche mit dem Oskler entzuckern lässt. So erhält man also zusammengehörige Werte von  $p_x$  und  $n_x$ , das heißt, man erhält direkt die empirischen Daten zur Ableitung der Zustandsgleichung  $p = p(n)$ .

Für geringe Verdünnung, ~~in oberen Teil der~~ in den oberen Schichten, muss natürlich das Vand' Hoff - Boyle'sche Gesetz gelten, wonach der Druck proportional ist der Teilchenzahl  $n$ . Dann stellt sich die bekannte exponentielle Verteilung her, welche für die Dichte der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle der wirklichen Schwere  $g$  die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des flüssigen Mediums) tritt:

$$p = p_0 e^{-\frac{g x}{R \theta} (1 - \frac{\rho'}{\rho})} = p_0 e^{-\frac{N m}{H \theta} (1 - \frac{\rho'}{\rho}) x}$$

[wobei  $m$  die wirkliche Masse der Emulsionsteilchen bedeutet].

Bekanntlich hat Verrin die Existenz dieser exponentiellen Verteilung in verdünnten Emulsionen mit grosser Genauigkeit nachgewiesen und hat daran eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl  $N$  geknüpft. Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur quantitativer, indem daselbst auf 5500 m. Höhen Differenz eine Veränd.





Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier ein Höhen-Unterschied von 30  $\mu$  einer Halbierung der Konzentration entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen 5500 m : 30  $\mu$  bedeutet das Verhältnis zwischen dem scheinbaren Gewicht eines Emulsionspartikels und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man auf diese Weise absolute Molekulargewichte und die Loschmidt'sche Zahl berechnen kann.

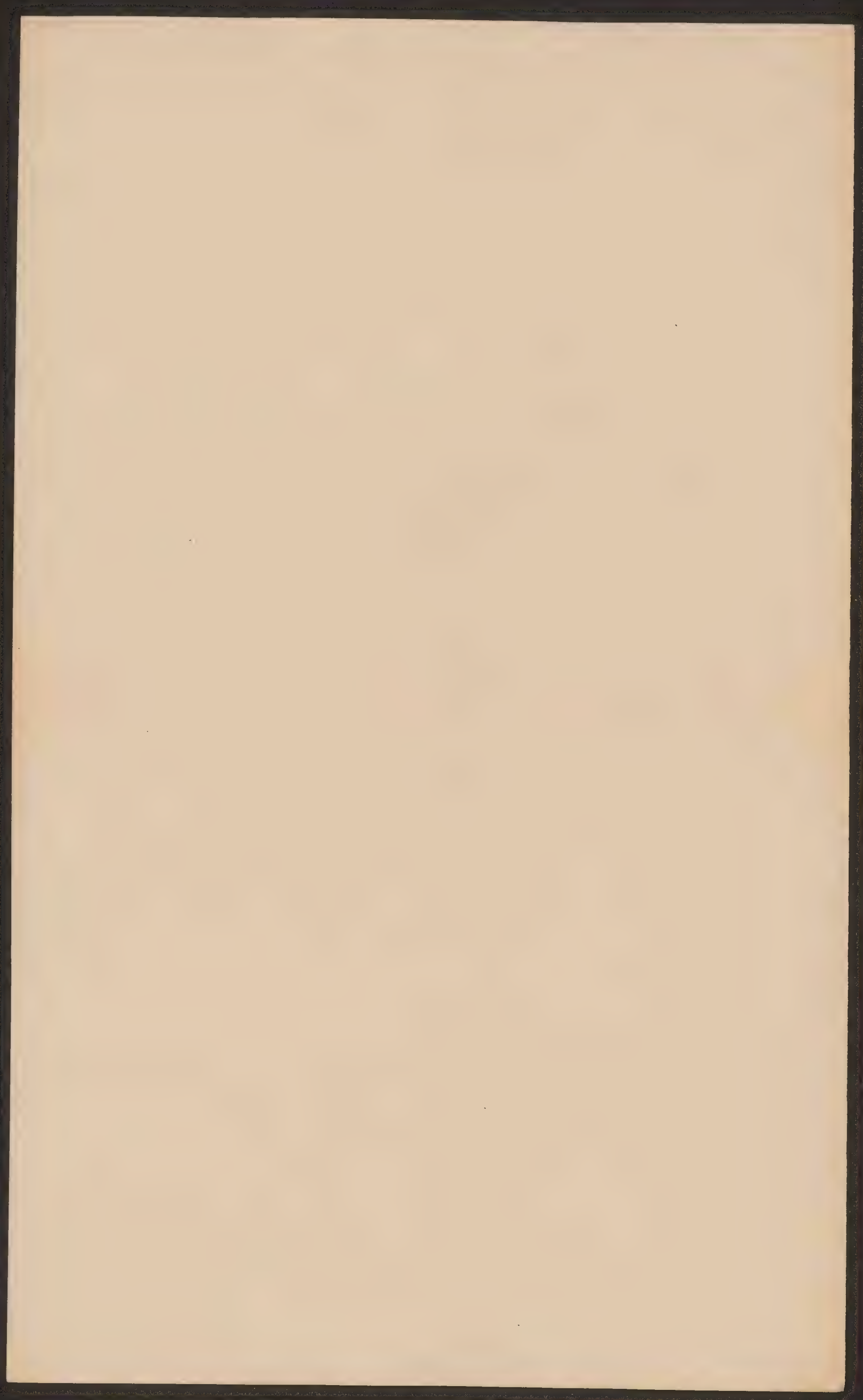
Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Terrin'schen Arbeiten beschäftigen, umso mehr da die Kenntnisse derselben durch Terrin's Schriften bereits genügend popularisiert ist, sondern uns interessiert diese Methode jetzt vor allem als Mittel, um die Exactheit der Vant Hoff-Doyle'schen Zustandsgleichung zu kontrollieren. Jede Abweichung von der letzteren muss sich durch eine entsprechende Abweichung von der <sup>exponentiellen</sup> ~~exponentiellen~~ Verteilung zu erkennen geben.

Daher hat Westgren vor einem Jahre die Terrin'schen Aussagen bei grösseren Konzentrationen der Emulsion wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Svedberg's bereits sehr erhebliche Abweichungen vom Doyle'schen Gesetze bestehen wollten. Das Resultat war jedoch durchaus negativ: die Teilchenverteilung erwies sich sehr annähernd exponentiell. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsionsstatistischen Methoden, welcher ein peinliches Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich mit horizontal gestellten Mikroskop eine photographische Moment-Aufnahme einer ~~sedimentierten~~ sedimentierten Emulsions-Schicht herstellt, so kann man an dem Bilde beide statistischen Zählungen vornehmen. Einerseits kann man also die Zustandsgleichung kontrollieren, indem man die Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung bestimmt, andererseits in dem man für die einzelnen Volumenteile innerhalb jeder Horizontalschicht die Schwankungen um den Mittelwert der betreffenden Teilchenzahl bestimmt und auf das experimentelle  $\bar{v}$  die Formel ( ) anwendet. Gleiches war bis ich ~~noch~~ noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Reihe enthoben worden, in dem Terrin und Copstantin eine gerade in dieser Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.

Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich vor allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrationschwankungen wie auch die der Sedimentations-Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Kompressibilität erheblich geringer ist als dem Doyle'schen Gesetze entspricht.





Als Beispiel gibt Copstantin einige Zahlen-Werte an für den Betrag der <sup>durchschnittlichen</sup> ~~mittleren~~ Schwankung  $\delta$  und <sup>und war</sup> ~~innerhalb~~ die unter Zugrundelegung des Doyle'schen Gesetzes — also der Formel (1) — berechneten Zahlen, andererseits die Werte welche aus meiner Formel (2) folgen, ~~aus der aus der~~ unter Zugrundelegung der Kompressibilität, welche aus der Sedimentationsverteilung ermittelt wurde, endlich die experimentell ermittelte Schwankung:

Konz. in Proz.	Summipunkt-Emulsionen		
	Schwankung $\delta$		
	nach Doyle	nach (2)	exper.
4 %	0.140	0.101	0.110
4.94	0.126	0.087	0.087
5.9	0.116	0.078	0.081
6.78	0.108	0.070	0.068

Die Übereinstimmung der bei den letzten Reihen ist ganz genügend, während von Gültigkeit der Formel (1) keine Rede sein kann.

Auf den ersten Blick scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgren'schen Resultate zu bilden. ~~Inter~~ Bei genauerer Vergleichung der betrachteten ~~Anzahlen~~ <sup>Anzahlen</sup> findet man aber, dass nach Perrin-Copstantin die Abweichungen vom Doyle'schen Gesetz erst bei Konzentrationen von einer ganz anderen, bedeutend höheren Größenordnung auftreten (ca 0.01 Tolum-Konzentr.) ~~als bei~~ Teilchen Abstand 3 mal so gross als Durchmesser) als bei jenen Beobachtungen und dass die von den letzteren verwendeten Konzentrationen sich sämtlich ganz normal verhalten sollten.

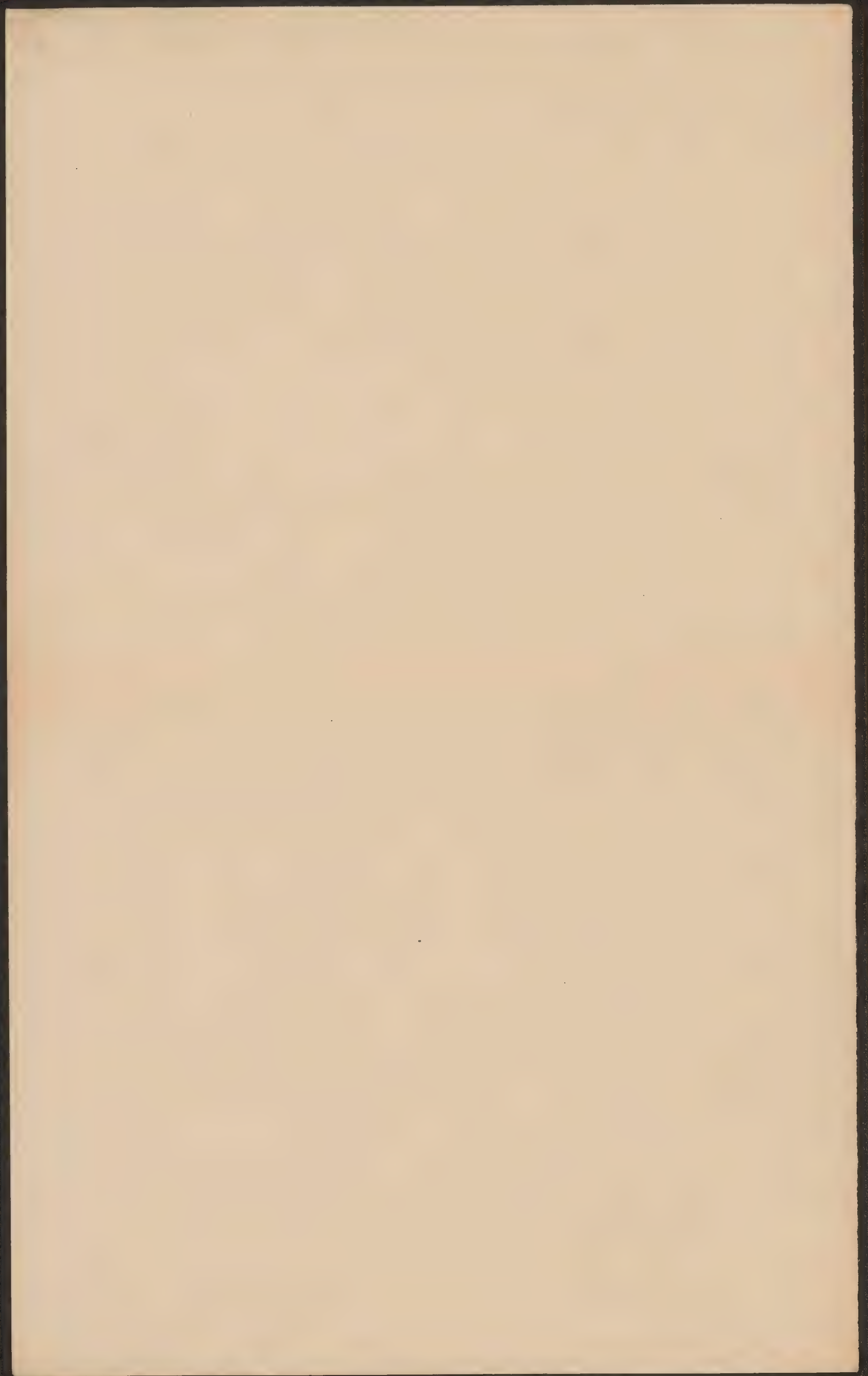
Copstantin's ~~Westgren's~~ <sup>Westgren's</sup> Zählungen sind wohl aus dem Grunde vertrauenswürdig, da sie nicht subjektiv sondern objektiv an photographischen Platten vorgenommen wurden. Auch wird ihre Richtigkeit eben dadurch bewiesen, dass bei ihnen beide Messungsmethoden ganz übereinstimmende Resultate geliefert haben. Man muss somit wohl schliessen, dass bei den auf Konzentrationen <sup>Schwankungsmessungen</sup> bezüglichen ~~Abweichungen~~ <sup>Abweichungen</sup> Svedberg's und Westgren's eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe. Möglicherweise könnte dabei der Umstand mitgespielen, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ja bei ultramikroskopischer Beobachtung die Sichtbarkeit von der Helligkeit und <sup>von der</sup> Grösse der Teilchen abhängt und hier leicht systematische subjektive Zählungsfehler entstehen können.

Perrin und Copstantin finden, dass ihre Beobachtungen durch die Van der Waals'sche Formel ganz gut dargestellt werden wenn man sie in der Form schreibt:

$$r = \frac{R\theta}{v} + \frac{bR\theta - a}{v^2}$$

und wenn man annimmt, dass die Grösse  $a$  einen negativen Wert besitzt (wobei für  $b$  das vierfache





Teilchen volum angenommen wird). Mit andern Worten: anstatt der Ausweichungskräfte, welche bei Gasen und Flüssigkeiten einen "inneren Druck" erzeugen, muss man bei Emulsionen abstoßende Kräfte annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen entgegen wirken und bei größerer Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Terreus vermutet, dass diese Kräfte mit der Existenz der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen, was wohl vielleicht richtig sein mag.

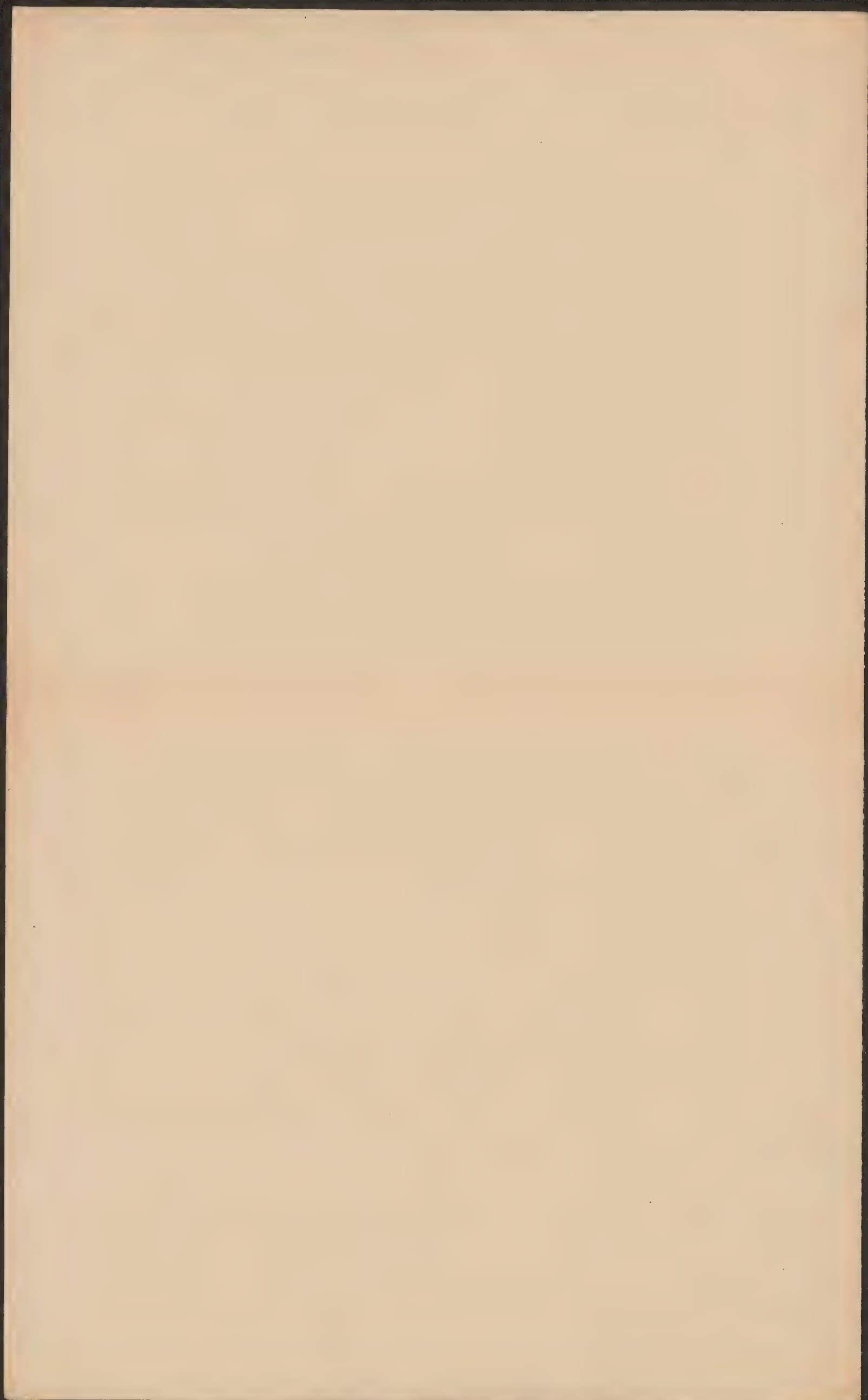
Jedenfalls glaube ich, dass ~~die~~ <sup>die Emulsionsstatistik und</sup> ~~das~~ <sup>er</sup> endlich einmal einen Weg ~~gefunden~~ <sup>gewiesen</sup> hat, um einem Hauptproblem der Kolloidchemie näher an den Leib zu rücken, nämlich um jenen rätselhaften Kräften nachzuspüren, von welchen die Stabilitäts- und Koagulations-Erscheinungen der Emulsionen und Kolloide abhängen. Gibt es derartige Kräfte, so müssen sie sich im Gesetz des osmotischen Druckes als Abweichungen von Doyle'schem Gesetz äußern. ~~Man kann sich durch die Abweichungen der Zahlen~~ <sup>Man kann sich durch die Abweichungen der Zahlen</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> haben wir zwei von einander unabhängige Methoden, um indirekte Messungen beliebig kleiner osmotischer Drucke mit Präzision auszuführen. Um eine Vorstellung von der fabelhaften Empfindlichkeit dieser Methoden zu geben, sei nur angeführt, dass der osmotische Druck in den Gummi-gutt-Emulsionen Terreus von größter Konzentration nur  $5 \cdot 10^{-8}$  Atm., in Svedberg's verdünntesten Emulsionen, die jene ~~von~~ <sup>von</sup> ~~abgeleitet~~ <sup>abgeleitet</sup> der die ganze Zahlenreihe herstammt, dagegen nur  $3 \cdot 10^{-11}$  Atm. betragen hat, Größen die sich direkter ~~Abweichungen~~ <sup>direkter</sup> Messung natürlich vollkommen entsprechen.

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei Verwendung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste Ungleichförmigkeit der Größe der Emulsions teilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung und von dem Doyle'schen Gesetz vortäuschen muss, indem die schwereren Teilchen sich in den unteren Schichten ansammeln werden.

Die Schwanckungsmethode ist dagegen prinzipiell sowohl für homogene wie inhomogene Emulsionen verwandtbar. Und zwar genügt-theoretisch — eine einzige Konzentration eines hinreichend grossen und verdünnten Emulsions volums, um die Zustandsgleichung im Bereich aller Konzentrationen, bis zu den stärksten, zu definieren.

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsions-Statistik übergehen, mit dem ich mich an der letzten Zeit beschäftigt habe. Kehren wir zu der für eine gewisse verdünnte Emulsion von Svedberg angegebene Zahlenreihe zurück. Wir haben schon, dass sie trotz scheinbarer Regellosigkeit doch einem genau definierten Gesetz gehorcht, indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel ( ) gegeben ist und die Größe der mittleren Schwanckung





mit dem Betrag der normalen Teilchenzahl  $v$  zusammenhängt.

Nun aber fragen wir nach der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz Verschiedenes, denn da kommt der Begriff der Zeit als neues Moment hinzu. Es könnte ja in jener Reihe beispielsweise jede Zahl verdoppelt werden:

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22 44 11 22 u. z. w.

Dann wären die Häufigkeiten derselben und der Betrag der mittleren Schwankung (um den Normwert) unverändert, aber die Veränderlichkeit der Teilchenzahl pro Zeiteinheit wäre gerade nur halb so groß. Von welchen Umständen hängt nun diese Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmäßig definieren?

Was von allem die erste Frage anbelangt, so ist es sehr nützlich, als Mass der Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinander folgenden Zahlen einzuführen, also  $\frac{(1)^2 + (1)^2 + (2)^2 + (0)^2 + (0)^2 + (2)^2 + (0)^2 + (2)^2 + \dots}{N}$ , welches ich kurz als „Veränderlichkeitsquadrat“  $\overline{\Delta^2}$  bezeichnen will.

Bezüglich der Primär-Ursache, welche die Veränderlichkeit bedingt, ist von allem klar, dass dies die Brown'sche Rotationsbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Herumwimmeln der Teilchen. Es ist also von vorn herein klar, dass die Veränderlichkeit mit geringerem wird, wenn man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker oder Glycerin ~~erhöht~~ erhöht und dadurch die Brown'sche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg auch solche Versuche angestellt und hat constatirt, dass die Größe der Schwankungen unverändert blieb, aber die Raschheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine ~~derartigen~~ Zahlenreihe explizite an.

Ebenso lässt sich ~~es~~ voraussagen, dass die Gestalt und Größe des beobachteten Volumentheils von Einfluss sein werden, vor allem aber auch die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den ~~einzelnen~~ successiven Beobachtungen verstreichen.

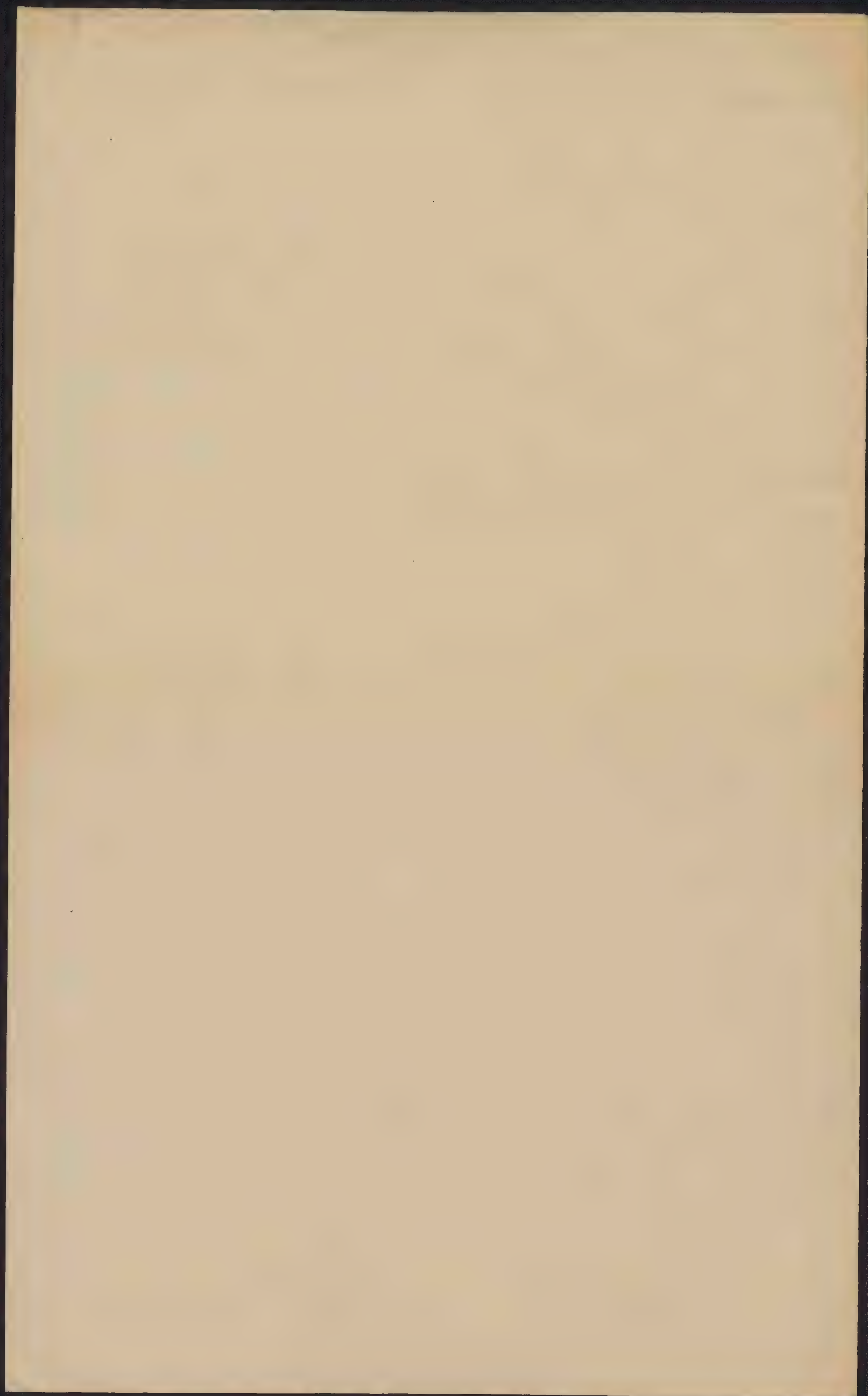
Was nun die quantitative Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ~~zu~~ langweilen. Nur soviel sei erwähnt, dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Rotationsbewegung:

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi; \quad \overline{\xi^2} = 2Dt; \quad \text{wobei zur Abkürzung } D = \frac{kT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}$$

ein Coefficient D eingeführt wird  
dessen Bedeutung im folgenden §. ist.

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einzelnes, anfangs irgendwo in dem betrachteten Volumen befindliches Teilchen ~~in dem~~ <sup>während des</sup> gegebenen Zeitintervall aus demselben entfernt.





Der betreffende Wahrscheinlichkeitskoeffizient, welchen wir  $P$  nennen wollen, hängt mit der Intensität der Dosisstrahlung Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsionsschicht  $h$  und dem Zeitintervall  $t$  mittels der Formel zusammen:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}] \quad \text{wobei zur Abkürzung gesetzt ist: } \beta = \frac{h}{2\sqrt{D}t}$$

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer gewissen Anzahl Teilchen ist, unter Voraussetzung, dass im vorhergehenden Zeitintervall  $n$  Teilchen in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes neuer Teilchen von aussen her, und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich die Formeln welche angeben mit welcher Wahrscheinlichkeit man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl  $n$  um  $k$  Einheiten:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$$

oder auch eine Verminderung um  $k$  Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$$

zu erwarten hat. (Dabei bedeutet  $\nu$  wie früher, die normalwiesig auf das betreffende Volumen entfallende Teilchenzahl).

Es sind das recht komplizierte Summenausdrücke, welche für grosse Teilchenzahlen  $n$  eine ganze Reihe Glieder enthalten und sich leider nicht weiter vereinfachen lassen.

Nur analoge Weise erhält man aber aus denselben für die mittlere Veränderlichkeit  $\Delta^2$  ein sehr einfaches Resultat, nämlich:  $\Delta^2 = 2\nu P$

Ein Kritiker könnte meinen, nach einer so komplizierten Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeiten ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung unterlaufen ist. ~~Als~~ Anstatt dessen aber ~~lässt~~ lässt sich eine Kontrolle durch Vergleichung mit der Svedberg'schen Zahlenreihe ausführen. Ich habe dieselbe in 517 Doubletten aufgelöst: 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13

u. v. und habe so die Häufigkeit der verschiedenen „Anbo“-Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln, mit Zugrundelegung des empirischen Wertes für  $\Delta^2$ , nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte, ~~indem ich den empirischen Wert der mittleren Veränderlichkeit~~ Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende

Zusammensetzung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl nebst dem (eingeklammerten) theoretischen Werte angeführt ist. Dabei bezeichnet die Horizontalreihe ~~die ersten~~ <sup>ziffern</sup> die ersten, die





Vertikale Reihe ~~die zweite~~ <sup>Ziffer</sup> der betreffenden Auto-Kombination:

22

(14)

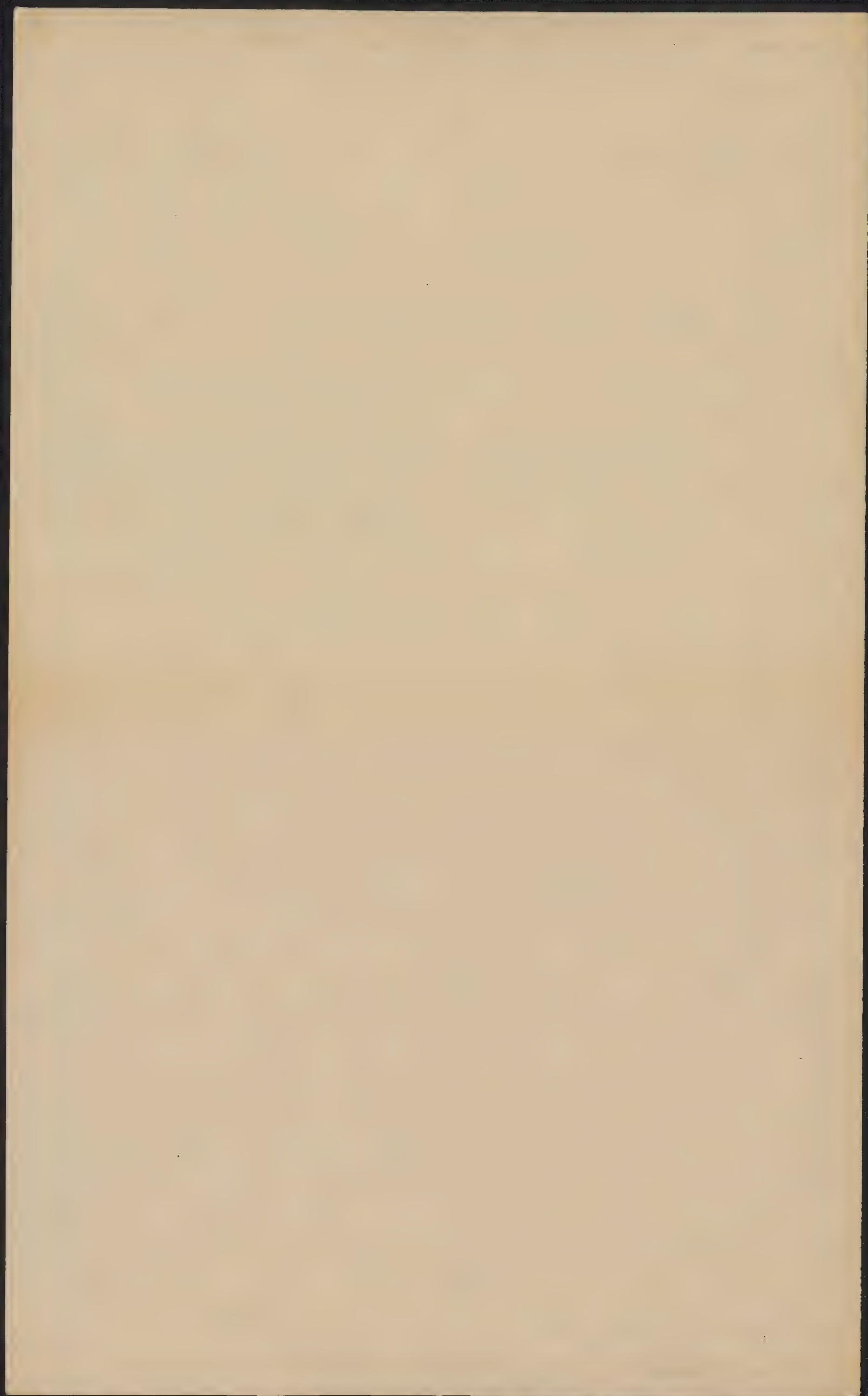
Erste Zahl	Häufigkeit der Auto-Kombinationen							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	45 (16)	35 (40)	19 (22)	7 (9)	5 (8)	0 (0)		<del>bis</del> bis
1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (1)		<del>1 bis</del> bis
2	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (1.3)	1	
3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (1.2)		
4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (4)	2 (0.7)		
5	0 (0.3)	1 (1)	2 (1.3)	2 (1.2)	0 (0.7)	0 (0.3)		

Angeichts des Umstandes, dass es sich da um Wahrscheinlichkeitsgüter handelt, welche bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler stark entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des experimentellen und des theoretischen Resultes für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der „Veränderlichkeit“  $\bar{\Delta}^2 = 2 \cdot P = 2 \cdot 2.7$  stimmt der Größenordnung nach mit demjenigen, welches die Formel ( ) ergibt:  $\bar{\Delta}^2 = 2.71$ , eine bessere Übereinstimmung ist in Anbetracht des Umstandes, dass die zur Berechnung dienenden Größen (Teilchendurchmesser und Schichtdicke) nur annähernd bekannt sind, gar nicht zu erwarten.

Auf Grund der theoretischen Formeln ( ) wird man übrigens dieselben Beobachtungen besser umgekehrt dazu benutzen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit  $\bar{\Delta}^2$  den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten  $P$  und hieraus den Koeffizienten  $D$  zu ermitteln, welcher für die Intensität der Drone-schen Bewegung massgebend ist. Ich glaube, dass diese indirekte Methode zum Studium der Drone-schen Molekularbewegung manche Vorteile besitzt vor der direkten Beobachtung der umherwimmelnden Teilchen.

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen ausführte, war ich nicht wenig überrascht und erfreut, zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe wohl Weisheit steckt. Auf den ersten Blick würde wohl niemand vermuten, dass ~~noch~~ sowohl die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen wie auch deren Anordnung, ~~selbst~~ <sup>von der</sup> die zeitliche Veränderlichkeit <sup>abhängt</sup>, von so schönen quantitativen Gesetzmässigkeiten beherrscht wird.





Aber was mir daran am Interessantesten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche den Gegensatz zwischen kinematischer, dogmatischer Thermodynamik und der Molekular kinetik illustrieren. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man den Übergang zwischen mikroskopischen ~~unvergleichlichen~~ Molekularerscheinungen und makroskopischen, ~~unvergleichlichen~~ Phänomenen sowohl experimentell wie theoretisch ganz exact im Detail verfolgen kann.

Diese Emulsionsvorgänge sind nämlich ein kolossal vergrößerter Akt dessen, was man sonst einen Diffusionsvorgang nennt. Es diffundieren die im beobachteten Volumen befindlichen Teilchen und die äusseren Teilchen durch einander, gerade so als ob man <sup>die obige Vermischung</sup> ~~die Diffusion~~ einer Schicht einer Salzlösung ~~mit~~ mit der übrigen Flüssigkeit beobachten würde. Es kommt nur auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungeordnete Brown'sche Bewegung erscheint.

Ist in unserem Beispiele die Anfangszahl ~~unendlich~~ eine 0 oder 1, so lehrt uns jene Tabelle, dass hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass ~~darauf wieder eine~~ <sup>oder eine noch grössere Zahl</sup> darauf folgende Zahl wieder eine 5 <sup>(sein wird)</sup>; ~~dem~~ dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine Verminderung der Teilchenzahl auf 2 oder 3 erfolgt.

Wäre der Anfangswert <sup>nach</sup> ~~noch~~ mehr vom Mittelwert verschieden, würde er z.B. 17 betragen, so würde mit noch weit grösserer Sicherheit eine Abnahme zu erwarten sein — ebenso wie sich der Salzgehalt einer stark konzentrierten Schicht durch Diffusion mit der schwächer konzentrierten Umgebung ausgleicht. Dieser Vergleich stimmt in Wirklichkeit ganz exact, denn mit Hilfe unserer Formeln kann man leicht berechnen, dass die durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl:  $\bar{\Delta} = (n-v)P$

beträgt, was genau dem Betrage entspricht wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie ~~gibt~~ für einen solchen Fall liefern würde, unter Annahme, dass wir es mit einem kontinuierlichen Medium zu tun haben, welches den Diffusionskoeffizienten  $D$  besitzt.

Man kann den Koeffizienten  $D$ , welcher in der Formel für die Brown'sche Bewegung vorkommt, geradezu als „Diffusionskoeffizienten der Emulsion“ (gegenüber Wasser) bezeichnen, denn er charakterisiert die Geschwindigkeit der Ausbreitung einer Emulsion in dem umgebenden Medium. Direkte Versuche sind übrigens diesbezüglich gerade unlängst von Westgren mittels einer recht interessanten Methode ausgeführt worden, deren Beschreibung ich aber jetzt wohl unterlassen muss. Der Mechanismus der Diffusion einer Salzlösung ist ganz identisch und der ganze Unterschied besteht nur darin, dass die Brown'schen Bewegungen der Salz-moleküle infolge deren





Kleiner Diminutiv, viel rascher sind.

Nun erinnern wir uns aber des <sup>erbitterten</sup> Kampfes, welchen <sup>noch</sup> vor 20 Jahren Physiker, Philosophen und Chemiker gegen die kinetische Theorie geführt haben und erinnern wir uns der Einwände, welche gegen dieselbe ~~erhoben~~ <sup>erhoben</sup> wurden. Der wichtigste Einwand war ~~ganz~~ <sup>ausdrücklich</sup> Zerkendelt bemerkte schon im J. 1876, dass ~~alle~~ <sup>sämmliche</sup> Konservationen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen Molekulargeschwindigkeiten in einem gegebenen Moment das entgegengesetzte Zeichen erteilt, so müssten alle <sup>Natur-</sup> molekularen Vorgänge rückwärts verlaufen — entgegen dem Gesetze vom <sup>einseitigen</sup> Wachsen der Entropie. Von vornherein scheinen aber Aus und Abnehmen gleich berechtigt zu sein, also sollten <sup>sämmliche</sup> Naturvorgänge umkehrbar sein — sogar Wärmeleitung, Diffusion usw. — und wäre der von der Thermodynamik behauptete einseitige Verlauf ganz unbegründlich.

An unserem Beispiel <sup>überzeugen wir</sup> ~~haben wir~~ tatsächlich leicht, dass die Diffusion der Emulsions- teichen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wir sehen ja, dass z.B. die Konzentration 5 auf 2 heruntersinkt, aber ebenso häufig wieder von 2 auf 5 ansteigt. Allgemein lässt sich aus unseren Formeln ohne weiteres ~~erweisen~~ <sup>nachweisen</sup>, dass die Häufigkeit einer Zahlenfolge (a b) gleich ist der Häufigkeit der umgekehrten Folge (b a), und dasselbe zeigen ja auch die experimentellen Angaben der Tabelle. Abnahme und Wachstum der Konzentration sind im stationären Zustand gleich wahrscheinlich.

Nun aber, warum glauben denn die Physiker immer, dass die Diffusion irreversibel verläuft? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst wirklich in Sauerstoff und Stickstoff spaltet? Es müsste ja in welcher Fall ebenso oft vorkommen, wie die übliche, ausgeglichene Vermischung der zwei Gase.

Mit dieser Frage hängt jener Einwand zusammen, welchen <sup>zuerst</sup> (1896) Zermelo gegen die Gastheorie vorgebracht hat und welcher ihn in eine heftige Polemik mit Dalton mündete. Gemäss einem allgemeinen mechanischen Satz von Poincaré sind nämlich die Bewegungen endlicher Konservationen mechanischer Systeme immer „quasiperiodisch“, so dass der Anfangszustand nach <sup>entsprechend</sup> ~~kurzer~~ langer Zeit wieder ~~mit~~ mit beliebiger Annäherung wieder erreicht wird.

~~Diese~~ Diese scheinbaren Widersprüche lösen sich folgendermassen:

Wir können in unserem Falle ganz genau berechnen, wie lange es durchschnittlich dauert, bis die Anfangszahl wiederkehrt. In der Lordberg'schen Zahlenreihe gehen erfahrungsgemäss





durchschnittlich 4.5 Intervalle zwischen der Wiederkehr der 0; analog beträgt die empirische

Wiederkehrzeit für die <sup>übrigen</sup> Zahlen:

Zahlen	0	1	2	3	4	5
Anzahl Intervalle	4.5	3.1	4.0	7.1	16	118

Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer Beobachtungszeit von  $\frac{518}{19}$  Minuten entspricht, überhaupt nur je einmal vor.

Wie lange müsste man nun durchschnittlich warten, um einmal ab die Wiederkehr der Zahl 17 beobachten zu können?

Aus meinen Formeln finde ich das hierfür durchschnittlich ein Zeitraum von

$$N = \frac{1 - \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}}{\frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} [1 - W_{17}(0)]} \quad \text{Intervalle nötig sind, was gleich } N = \frac{n!}{e^{-\nu} \nu^n} \text{ gesetzt werden kann.}$$

Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit  $10^{10}$  Stellen, so dass Svedberg hätte circa 50.000 Jahre seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er gewünscht hätte, einmal eine Teilchenszahl 17 zu sehen!

Das genügt wohl, um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem stark abnormalen Anfangszustand ausgeht, so erfolgt anfangs mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit ein Ausgleich der Konzentration, eine Zunahme der Entropie, entsprechend den wohlbekannten Gesetzen irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch der gerade umgekehrte Vorgang einmal eintreten, aber die Zeitperiode, wann dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie daszukommt eine solche Umkehr der Diffusion zu beobachten.

Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleich wahrscheinlich, <sup>aber nur</sup> wenn es sich um den stationären Zustand, um ausserordentlich lange Zeiträume handelt. Sonst aber, für kürzere Zeiten, ist der Einfluss des Anfangszustandes massgebend und falls derselbe stark abnormal war, ist in der täglichen Praxis nur eine Entropiezunahme zu erwarten.

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Emulsionsstückerchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die ~~10~~  $3 \cdot 10^{19}$  Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle eines Kubikcentimeters atmosphärischer Luft handeln würde. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung  $\bar{\sigma}$  laut











19

Die Emulsions Statistik hat uns also zu einem weiteren Ausblick auf <sup>einige der größten</sup> ~~allgemeine physikalische~~  
<sup>der neueren Physik</sup> Probleme ~~zu~~ verholfen und hat uns in geradezu handgreiflicher und mathematisch exakter Weise  
die Richtigkeit ~~des~~ eines Gedankenganges demonstriert, der <sup>übrigens</sup> (natürlich nicht neu ist, sondern  
im Wesentlichen bereits von Boltzmann stammt. ~~Es wäre~~ ~~schon~~ ~~zu~~ ~~bedauern~~ ~~daß~~  
Ich glaube es ist Pflicht, auch bei dieser Gelegenheit des großen Meisters zu gedenken,  
dessen wahre Bedeutung erst heute richtig gewürdigt wird; hat er doch mit wohl gerichtetem  
Scharfblick die ~~Grundgedanken der~~ ~~Statistik~~ Rolle des Wahrscheinlichkeitsbegriffes in der Physik  
erfaßt und, <sup>darauf gestützt,</sup> (die ~~statistischen~~ molekular-kinetischen Anschauungen verteidigt, zu einer Zeit da nur ein  
geringer Bruchteil des heutigen experimentellen und theoretischen Denkmaterials vorhanden war.

---



